

特許協力条約に基づく国際出願願書

1/5

原本（出願用） - 印刷日時 1999年03月16日（16. 03. 1999）火曜日 15時03分01秒

G832-PCT



0	受理官庁記入欄	
0-1	国際出願番号	
0-2	国際出願日	
0-3	(受付印)	
0-4	この特許協力条約に基づく国際出願願書(様式 - PCT/RO/101)は、右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2. 81 (updated 01. 01. 1999)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理官庁	日本国特許庁 (RO/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記号	G832-PCT
I	発明の名称	拡散接合メタル担体とその製造方法
II	出願人	出願人である (applicant only)
II-1	この欄に記載した者は	米国を除くすべての指定国 (all designated States except US)
II-2	右の指定国についての出願人である。	新日本製鐵株式会社
II-4ja	名称	NIPPON STEEL CORPORATION
II-4en	Name	100-8071 日本国
II-5ja	あて名:	東京都 千代田区
II-5en	Address:	大手町二丁目6番3号
II-6	国籍 (国名)	6-3, Otemachi 2-chome,
II-7	住所 (国名)	Chiyoda-ku, Tokyo 100-8071
III-1	その他の出願人又は発明者	Japan
III-1-1	この欄に記載した者は	日本国 JP
III-1-2	右の指定国についての出願人である。	日本国 JP
III-1-4ja	氏名(姓名)	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-1-4en	Name (LAST, First)	米国のみ (US only)
III-1-5ja	あて名:	高橋 康夫
III-1-5en	Address:	TAKAHASHI, Yasuo
III-1-6	国籍 (国名)	562-0045 日本国
III-1-7	住所 (国名)	大阪府 箕面市
		瀬川 5-14-43
		5-14-43, Segawa,
		Minoo-shi, Osaka 562-0045
		Japan
		日本国 JP
		日本国 JP

2617910381545

THIS PAGE BLANK (USP)

III-2 III-2-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-2-2	右の指定国についての出願人である。	
III-2-4ja III-2-4en III-2-5ja	氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名:	大谷 忠幸 OOTANI, Tadayuki 293-0011 日本国 千葉県 市 新 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 C/O NIPPON STEEL CORPORATION Technical Development Bureau 20-1, Shintomi, Futtsu City, Chiba 293-0011 Japan
III-2-5en	Address:	
III-2-6 III-2-7	国籍 (国名) 住所 (国名)	日本国 JP 日本国 JP
III-3 III-3-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-3-2	右の指定国についての出願人である。	
III-3-4ja III-3-4en III-3-5ja	氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名:	岩見 和俊 IWAMI, Kazutoshi 100-8071 日本国 東京都 千代田区 大手町二丁目6番3号 新日本製鐵株式会社内 C/O NIPPON STEEL CORPORATION 6-3, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8071 Japan
III-3-5en	Address:	
III-3-6 III-3-7	国籍 (国名) 住所 (国名)	日本国 JP 日本国 JP
III-4 III-4-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-4-2	右の指定国についての出願人である。	
III-4-4ja III-4-4en III-4-5ja	氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名:	粕谷 雅幸 KASUYA, Masayuki 476-8686 日本国 愛知県 東海市 東海町 5-3 新日本製鐵株式会社 名古屋製鐵所内 C/O NIPPON STEEL CORPORATION NAGOYA WORKS 5-3, Tokaimachi, Tokai City, Aichi 476-8686 Japan
III-4-5en	Address:	
III-4-6 III-4-7	国籍 (国名) 住所 (国名)	日本国 JP 日本国 JP

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 1999年03月16日（16. 03. 1999）火曜日 15時03分01秒

G832-PCT

IV-1	代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。	代理人 (agent)
IV-1-1ja	氏名(姓名)	石田 敬
IV-1-1en	Name (LAST, First)	Ishida, Takashi
IV-1-2ja	あて名:	105-8423 日本国 東京都 港区 虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 育和特許法律事務所
IV-1-2en	Address:	A. AOKI & ASSOCIATES Toranomon 37 Mori Bldg., 5-1, Toranomon 3-chome Minato-ku, Tokyo 105-8423 Japan
IV-1-3	電話番号	03-5470-1900
IV-1-4	ファクシミリ番号	03-5470-1911
IV-2	その他の代理人	賛頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with same address as first named agent)
IV-2-1	Name(s)	戸田 利雄; 西山 雅也; 樋口 外治
V	国の指定	
V-1	広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国 である他の国
V-2	国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	US
V-5	指定の確認の宣言 出願人は、上記の指定に加えて、規則4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約のもとで認められる他の全ての国の指定を行う。ただし、V-6欄に示した国の指定を除く。出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに 優先日から15月が経過する前にその確認がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。	
V-6	指定の確認から除かれる国	なし (NONE)
VI-1	先の国内出願に基づく優先権主張	
VI-1-1	先の出願日	1998年03月16日 (16. 03. 1998)
VI-1-2	先の出願番号	特願平10-65088
VI-1-3	国名	日本国 JP
VII-1	特定された国際調査機関 (ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特許協力条約に基づく国際出願願書

G832-PCT

原本（出願用） - 印刷日時 1999年03月16日（16. 03. 1999）火曜日 15時03分54秒

VIII	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
VIII-1	願書	5	-
VIII-2	明細書	26	-
VIII-3	請求の範囲	3	-
VIII-4	要約	1	nscg832_.txt
VIII-5	図面	8	-
VIII-7	合計	43	
	添付書類	添付	添付された電子データ
VIII-8	手数料計算用紙	✓	-
VIII-16	PCT-EASYディスク	-	フレキシブルディスク
VIII-18	要約書とともに提示する図の番号	4	
VIII-19	国際出願の使用言語名:	日本語 (Japanese)	
IX-1	提出者の記名押印		
IX-1-1	氏名(姓名)	石田 敬	
IX-2	提出者の記名押印		
IX-2-1	氏名(姓名)	戸田 利雄	
IX-3	提出者の記名押印		
IX-3-1	氏名(姓名)	西山 雅也	
IX-4	提出者の記名押印		
IX-4-1	氏名(姓名)	樋口 外治	

受理官庁記入欄

T0-1	国際出願として提出された書類の実際の受理の日	
T0-2	図面:	
T0-2-1	受理された	
T0-2-2	不足図面がある	
T0-3	国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であってその後期間内に提出されたものの実際の受理の日（訂正日）	
T0-4	特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日	
T0-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
T0-6	調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 1999年03月16日（16. 03. 1999）火曜日 15時03分01秒

G832-PCT

国際事務局記入欄

TI-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

P C T

E P



国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)

[P C T 1 8 条、P C T 規則43、44]

出願人又は代理人 書類記号 G 8 3 2 - P C T	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 9 9 / 0 1 2 9 7	国際出願日 (日.月.年) 1 6 . 0 3 . 9 9	優先日 (日.月.年) 1 6 . 0 3 . 9 8
出願人(氏名又は名称) 新日本製鐵株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(P C T 1 8 条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条(P C T 規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 5 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☒ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (continued)

第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

アルミニウムを含有する耐熱性ステンレス鋼からなる波箔帯とステンレス鋼からなる平箔帯等を交互に巻回または積層することで構成されるハニカム体が、金属製外筒内に組み込まれ、拡散接合で一体化された拡散接合メタル担体で、拡散接合後の箔帯表面粗さが、中心線平均粗さ R_a で $0.001 \sim 2.0 \mu m$ であり、かつ拡散接合部の長手方向両端部に焼結ブリッジのない拡散接合メタル担体である。また箔厚を δf (m)、箔表面の平均粗さ R_a (m)、巻取り時のバックテンションを F (kgf)、平箔と波箔の接触幅を b (m)、熱処理温度を T (K)、真空度を P_{out} (Pa) としたとき、 $7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000/T) \geq 8 \times P_{out}$ の条件下で $\lambda b = 6.8 \times 10^{-12} \times \delta f^{-1} \times F^{1/2} \times R_a^{-1/2} \times T^{1/4} \times \exp(15000/T) \times b^{1/2}$ で表される λb が 8 以上 20 以下となる条件範囲内でメタル担体を製造する

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ B01J 35/04, B01D 53/86

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ B01J 35/04Int. Cl.⁸ B01D 53/86

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1999

日本国登録実用新案公報 1994-1999

日本国実用新案登録公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 09-215932, A (新日本製鐵株式会社) 19. 8月. 1997 (19. 08. 97) 特許請求の範囲、(パテントファミリーなし)	1-11
A	J P, 08-38912, A (新日本製鐵株式会社) 13. 2月. 1996 (13. 02. 96) 特許請求の範囲、(パテントファミリーなし)	1-11
A	J P, 09-99218, A (新日本製鐵株式会社) 15. 4月. 1997 (15. 04. 97) 特許請求の範囲、(パテントファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 06. 99

国際調査報告の発送日

22.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美祝



4 G

9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/01297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ B01J35/04, B01D53/86 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ B01J35/04, B01D53/86 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 09-215932, A (Nippon Steel Corp.), 19 August, 1997 (19. 08. 97), Claims (Family: none)	1-11
A	JP, 08-38912, A (Nippon Steel Corp.), 13 February, 1996 (13. 02. 96), Claims (Family: none)	1-11
A	JP, 09-99218, A (Nippon Steel Corp.), 15 April, 1997 (15. 04. 97), Claims (Family: none)	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 8 June, 1999 (08. 06. 99)		Date of mailing of the international search report 22 June, 1999 (22. 06. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ B01J35/04, B32B3/12, B21D47/00, B23K20/14, B23K20/18, B23K101:20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ B01J35/04, B32B3/12, B21D47/00, B23K20/14, B23K20/18, B23K101:20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996	Jitsuyo Shinan Keisai
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	1996 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 9-215932, A (Nippon Steel Corp.), August 19, 1997 (19. 08. 97), Claim; page 3, column 4, lines 9 to 35; page 4, column 6, lines 5 to 28; page 4, column 6, line 43 to page 5, column 7, line 38; Fig. 11 (Family: none)	1-3, 6, 19-21
X Y	JP, 8-22380, B2 (Toyota Motor Corp.), March 6, 1996 (06. 03. 96), Page 3, column 5, line 42 to column 6, line 6, column 6, lines 24 to 29; page 4, column 7, lines 22 to 24 (Family: none)	3, 6, 7, 20 21
Y	JP, 9-99218, A (Nippon Steel Corp.), April 15, 1997 (15. 04. 97), Claim; page 11, column 19, lines 14 to 21 (Family: none)	3, 6, 7, 20, 21, 23, 24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
November 11, 1997 (11. 11. 97)Date of mailing of the international search report
November 26, 1997 (26. 11. 97)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02842

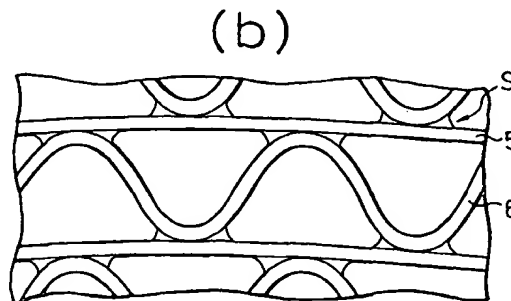
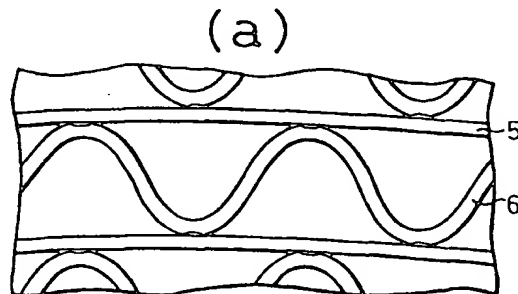
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 2521839, Y2 (Nippon Steel Corp.), October 4, 1996 (04. 10. 96), Claim; page 2, column 4, line 50 to page 3, column 5, line 22; Fig. 1 (Family: none)	9, 11 10, 23, 24
Y	JP, 8-108077, A (Nippon Steel Corp.), April 30, 1996 (30. 04. 96), Page 3, column 4, lines 18 to 20; page 4, column 6, line 50 to page 5, column 7, line 50; Fig. 3 (Family: none)	10, 23, 24
A	JP, 8-332394, A (Calsonic Corp.), December 17, 1996 (17. 12. 96)	1 - 29
A	JP, 9-76035, A (Nippon Steel Corp.), March 25, 1997 (25. 03. 97)	1 - 29

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 B01J 35/04, B01D 53/86	A1	(11) 国際公開番号 WO99/47259 (43) 国際公開日 1999年9月23日(23.09.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01297 (22) 国際出願日 1999年3月16日(16.03.99) (30) 優先権データ 特願平10/65088 1998年3月16日(16.03.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 高橋康夫(TAKAHASHI, Yasuo)[JP/JP] 〒562-0045 大阪府箕面市瀬川5-14-43 Osaka, (JP) 大谷忠幸(OOTANI, Tadayuki)[JP/JP] 〒293-0011 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba, (JP) 岩見和俊(IWAMI, Kazutoshi)[JP/JP] 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo, (JP) 糟谷雅幸(KASUYA, Masayuki)[JP/JP] 〒476-8686 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社 名古屋製鐵所内 Aichi, (JP)		(74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: DIFFUSION JOINING METAL CARRIER AND METHOD OF MANUFACTURING IT (54) 発明の名称 拡散接合メタル担体とその製造方法 (57) Abstract A diffusion joining metal carrier formed by assembling a honeycomb body, constituted by alternately rolling or laminating wavy foil strips made of heat-resisting stainless steel containing aluminum and flat foil strips made of stainless steel, into a metal outer tube and integrating the assembly by diffusion joining, wherein the surface roughness of the foil strips after the diffusion joining is 0.001 to 2.0 μm in terms of center line average roughness Ra and opposite ends in the lengthwise direction of the diffusion joint portion are free from sintering bridge. A method of manufacturing the metal carrier within a condition range in which λb represented by $\lambda b = 6.8 \times 10^{-12} \times \delta f^1 \times F^{1/2} \times \text{Ra}^{-1/2} \times T^{1/4} \times \exp(15000/T) \times b^{1/2}$ is not less than 8 and not more than 20 under the condition, $7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000/T) \geq 8 \times P_{\text{out}}$, provided that a foil thickness is $\delta f(\text{m})$, average foil surface roughness Ra(m), back tension when rolled up F(kgf), contact width between flat foil and wavy foil b(m), heat treating temperature T(K) and vacuum degree Pout (Pa).		



8117910381545

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

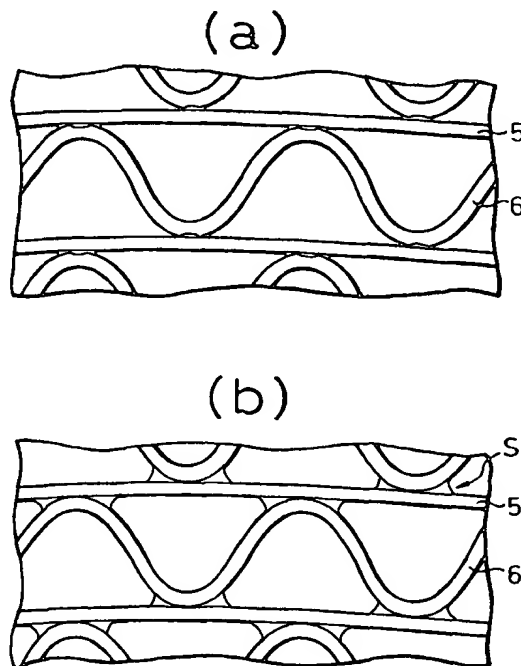
(51) 国際特許分類 B01J 35/04, B01D 53/86	A1	(11) 国際公開番号 WO99/47259 (43) 国際公開日 1999年9月23日(23.09.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01297 (22) 国際出願日 1999年3月16日(16.03.99) (30) 優先権データ 特願平10/65088 1998年3月16日(16.03.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 高橋康夫(TAKAHASHI, Yasuo)[JP/JP] 〒562-0045 大阪府箕面市瀬川5-14-43 Osaka, (JP) 大谷忠幸(OOTANI, Tadayuki)[JP/JP] 〒293-0011 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba, (JP) 岩見和俊(IWAMI, Kazutoshi)[JP/JP] 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo, (JP) 糟谷雅幸(KASUYA, Masayuki)[JP/JP] 〒476-8686 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社 名古屋製鐵所内 Aichi, (JP)	(74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書	

(54)Title: DIFFUSION JOINING METAL CARRIER AND METHOD OF MANUFACTURING IT

(54)発明の名称 拡散接合メタル担体とその製造方法

(57) Abstract

A diffusion joining metal carrier formed by assembling a honeycomb body, constituted by alternately rolling or laminating wavy foil strips made of heat-resisting stainless steel containing aluminum and flat foil strips made of stainless steel, into a metal outer tube and integrating the assembly by diffusion joining, wherein the surface roughness of the foil strips after the diffusion joining is 0.001 to 2.0 μm in terms of center line average roughness Ra and opposite ends in the lengthwise direction of the diffusion joint portion are free from sintering bridge. A method of manufacturing the metal carrier within a condition range in which λb represented by $\lambda b = 6.8 \times 10^{-12} \times \delta r^{-1} \times F^{1/2} \times \text{Ra}^{-1/2} \times T^{1/4} \times \exp(15000/T) \times b^{1/2}$ is not less than 8 and not more than 20 under the condition, $7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000/T) \geq 8 \times \text{Pout}$, provided that a foil thickness is $\delta \text{f(m)}$, average foil surface roughness Ra(m), back tension when rolled up F(kgf), contact width between flat foil and wavy foil b(m), heat treating temperature T(K) and vacuum degree Pout (Pa).



アルミニウムを含有する耐熱性ステンレス鋼からなる波箔帯とステンレス鋼からなる平箔帯等を交互に巻回または積層することで構成されるハニカム体が、金属製外筒内に組み込まれ、拡散接合で一体化された拡散接合メタル担体で、拡散接合後の箔帯表面粗さが、中心線平均粗さ R_a で $0.001 \sim 2.0 \mu m$ であり、かつ拡散接合部の長手方向両端部に焼結ブリッジのない拡散接合メタル担体である。また箔厚を δf (m)、箔表面の平均粗さ R_a (m)、巻取り時のバックテンションを F (kgf)、平箔と波箔の接触幅を b (m)、熱処理温度を T (K)、真空度を P_{out} (Pa) としたとき、 $7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000/T) \geq 8 \times P_{out}$ の条件下で $\lambda b = 6.8 \times 10^{-12} \times \delta f^{-1} \times F^{1/2} \times R_a^{-1/2} \times T^{1/4} \times \exp(15000/T) \times b^{1/2}$ で表される λb が 8 以上 20 以下となる条件範囲内でメタル担体を製造する

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	LU	ラトヴィア	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ		共和国	TR	トルコ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CJ	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア		ポーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国	RU	ロシア		

明 細 書

拡散接合メタル担体とその製造方法

技術分野

本発明は、自動車エンジン等の排気ガスを浄化するために使用される触媒コンバータ用メタル担体およびその製造方法に関するものである。

背景技術

従来から自動車排気ガス浄化用の触媒コンバータとして、セラミック担体が主に使用されているが、昨今、耐熱性、低圧損および車体への搭載性の点から、メタル担体の使用量が増大している。

図 1 に示すように、従来のメタル担体 1 は、アルミニウムを含有する耐熱性ステンレス鋼箔からなるメタルハニカム体 2 を金属製の外筒 3 内に組み込んで製造されている。メタルハニカム体 2 は、主として図 2 に示すように、厚さ $50\mu\text{m}$ 程度の帯状の平箔 5 と、該平箔 5 をコルゲート加工した帯状の波箔 6 とを重ね、巻取り軸 8 の回りに矢印 B の方向に巻回し、渦管状にして製造される。帯状の波箔 6 には各波の稜線 7 が幅方向に形成されており、渦巻状に巻回された円柱状のメタルハニカム体 2 は、円柱の軸方向に多数の通気孔 4 を有している。そして、この通気孔 4 に触媒を担持させて触媒コンバータとしている。

触媒コンバータには、エンジンからの高温の排気ガスによる激しい熱サイクルに耐え、かつエンジンからの激しい振動にも耐えるための優れた耐久性が要求される。そのため従来のメタル担体 1 は、メタルハニカム体 2 の平箔 5 と波箔 6 の接触部、およびメタルハニ

カム体 2 の外周と外筒 3 の内周とが接合されている。

接合手段としては、ロウ付け、拡散接合、抵抗溶接、レーザー溶接等が行われているが、ロウ材等を用いることなく、特別な溶接治具が不必要で、量産性に富んだ拡散接合が有利である。

一般に拡散接合に際しては、接合すべき材料同士を互いに密着させ、高真空下で高温加熱することにより接合させる。渦巻状に巻回されたメタルハニカム体 2 の拡散接合においては、外部から面圧を付与することができないので、巻回時、図 2 に示すように平箔 5 に対して矢印 A の方向にバックテンションをかけることで面圧を付与し、平箔 5 と波箔 6 の密着を確保する。さらに、このメタルハニカム体 2 を高真空下で高温加熱することにより、平箔 5 と波箔 6 を拡散接合し、メタル担体 1 とする。

図 3 は、このステンレス鋼を構成する鉄、クロミウム、アルミニウムの飽和蒸気圧の温度曲線を示す。飽和蒸気圧とは、同一物質の気相と液相（固相）が一定の温度において平衡に共存するとき、気相の占める空間ではその液体（固体）の蒸気の圧力が一定となる値のことである。その値は物質によって異なり、温度の上昇に伴い増加する。このことから、飽和蒸気圧の温度曲線が上方に有るほど蒸発しやすいことになり、従って本材料では、アルミニウムが最も蒸発しやすい。これより、メタルハニカム体 2 を高真空下で高温加熱するとき、アルミニウムを含有する耐熱性ステンレス鋼箔から、主にアルミニウムが蒸発する。メタルハニカム体 2 を高真空下で高温加熱し拡散接合することは、メタルハニカム体 2 からアルミニウムを蒸発により失い、耐酸化性を劣化させることになる。

しかし、その一方で、図 3 に示すように約 1400K 以下では拡散接合部が形成されず、約 1400K 以上で拡散接合部が形成されることを示している。このことは、拡散接合部の形成には、あるレベル以上

のアルミニウムの蒸発が必要であることを示している。

以上のことから、高品質のメタルハニカム体を得るためには、①拡散接合部を得るために必要なレベルのアルミニウムは蒸発させ、②耐酸化性を損なわないようにあるレベル以下にアルミニウムの蒸発を抑える、すなわち、拡散接合中のアルミニウムの蒸発をコントロールする必要が生じる。

メタルハニカム体 2 を拡散接合するときのアルミニウムの蒸発をコントロールする方法として、特開平 9 - 215930 号公報に示す手段が提案されている。この方法は、メタルハニカム体 2 に孔付きの蓋を被せて拡散接合することにより、残留酸素を孔から外部に排出させ、発生するアルミニウム蒸気をメタルハニカム体 2 の近傍に滞留させるものである。しかしながら、この提案においては確かにアルミニウムの蒸発は抑制されるが、全てのメタルハニカム体 2 に蓋を着脱する必要が生じ、生産性を著しく低下させる。また、この提案では、拡散接合するための真空熱処理温度を 1300℃としている。このような高温で真空熱処理した場合には、拡散接合させるといふより、むしろアルミニウムを激しく蒸発させることになり、耐酸化性を確保するためには、上述した蓋に替わる別の手段が必要になる。

同様に、メタルハニカム体 2 を拡散接合するときのアルミニウムの蒸発をコントロールする方法として、特開平 5 - 168945 号公報に示す手段が提案されている。この方法は、メタルハニカム体 2 に蓋を被せて、蓋と外筒間に隙間を設けて拡散接合することにより、残留酸素を隙間から外部に排出させ、発生するアルミニウム蒸気をメタルハニカム体 2 の近傍に滞留させるものである。しかしながら、この提案も上述の提案と同様に確かにアルミニウムの蒸発は抑制されるが、全てのメタルハニカム体 2 に蓋を着脱する必要が生じ、生

産性を著しく低下させる。

更に、本出願人は、先に特開平 8 - 38912 号公報で、拡散接合前の平箔と波箔の表面粗さを、平均粗さ (Ra) で $0.001\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 以下とし、かつ平箔と波箔の接触幅を $30\mu\text{m}$ 以上とすることで、メタルハニカム体の通気孔が座屈しない範囲のバックテンションおよび外筒縮径により、中心部から外周部まで良好に拡散接合する方法を提案した。また、本出願人は、特願平 9 - 119915号で、平箔と波箔の接触部の幅が平箔および波箔の厚さ t の 5 倍以上、平箔に $0.2\sim 1.5\text{kgf/cm}$ のバックテンションを付加して巻回し、更に、拡散接合が $1100\sim 1250^\circ\text{C}$ の温度範囲、好ましくは、平箔の幅方向の平均粗さ : $R_{ac}(\mu\text{m})$ に応じた真空熱処理温度で拡散接合する方法を提案している。

発明の開示

本発明は、自動車エンジン等の排気ガスを浄化するために使用される触媒コンバータ用メタル担体およびその製造方法であって、アルミニウムを含有する耐熱性ステンレス鋼製のメタルハニカム体を拡散接合するにあたり、必要な拡散接合強度を確保しつつ、アルミニウムの蒸発量を最小とすることで、耐酸化性と耐久性の優れたメタル担体とその製造方法を提供することを目的とする。本発明の要旨は次のとおりである。

(1) アルミニウムを含有する耐熱性ステンレス鋼からなる波箔帯と、該ステンレス鋼からなる平箔帯または波箔帯とを、交互に巻回または積層することで構成されるハニカム体が、金属製外筒内に組み込まれ、拡散接合で一体化された拡散接合メタル担体において、前記箔帯の拡散接合後の表面粗さが、中心線平均粗さ Ra で $0.001\sim 2.0\mu\text{m}$ であり、かつ前記波箔と、前記平箔または波箔との 2

枚の箔の接合部の箔長手方向両端部に焼結ブリッジを有しないことを特徴とする拡散接合メタル担体。

(2) 前記箔帯の拡散接合後の箔幅方向の表面粗さが、中心線平均粗さ R_a で $0.001 \sim 2.0 \mu m$ であることを特徴とする(1)記載の拡散接合メタル担体。

(3) 前記平箔と波箔との接触部の接合が、前記メタル担体の排気ガス流入側についてはろう付け接合であり、排気ガス流出側については拡散接合である(1)または(2)記載の拡散接合メタル担体。

(4) 前記波箔の波形形状は、前記メタル担体の排気ガス流入側については該平箔と波箔との接触部が広い面積を有する台形形状を有し、排気ガス流出側については該平箔と波箔の接触部が広い面積を有しない形状を有する(1)～(3)のいずれかに記載の拡散接合メタル担体。

(5) 前記平箔の箔の厚みは一定厚みではなく、前記メタル担体の排気ガス流入側については該平箔の箔の厚みが厚く、排気ガス流出側については該平箔の箔の厚みが薄い板厚を有する(1)～(4)のいずれかに記載の拡散接合メタル担体。

(6) アルミニウムを含有する耐熱性ステンレス鋼からなる波箔帯と、該ステンレス鋼からなる平箔帯または波箔帯とを、交互に巻回または積層することで構成されるハニカム体を、金属製外筒内に組み込んだ後、拡散接合で一体化する拡散接合メタル担体の製造方法において、箔厚を $\delta f (m)$ とし、拡散接合前の箔表面の中心線平均粗さ $R_a(m)$ とし、巻き取り時のバックテンションを $F(kgf)$ とし、平箔帯と波箔帯または平箔帯と波箔帯との波凸部での接触幅を $b(m)$ とし、熱処理温度を $T(K)$ とし、真空度を $P_{out}(Pa)$ とし、 C を比例定数としたとき、

$$7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000 / T) \geq 8 \times P_{out}$$

の条件下で、

$$\lambda b = C \times \delta f^{-1} \times F^{1/2} \times R a^{-1/2} \times T^{1/4} \\ \times \exp(15000 / T) \times b^{1/2}$$

で定義される λb が 8 以上 20 以下となる条件範囲に入るように各パラメータを選定して製造することを特徴とする、拡散接合メタル担体の製造方法。

(7) 前記中心線平均粗さ $R a(m)$ に、前記箔帯の箔幅方向の表面粗さ $R a c(m)$ を用いることを特徴とする (6) 記載の拡散接合メタル担体の製造方法。

(8) 前記箔帯の表面粗さが中心線平均粗さ $R a$ で $0.001 \sim 0.3 \mu m$ である箔帯素材を用いることを特徴とする (6) または (7) 記載の拡散接合メタル担体の製造方法。

(9) 前記箔帯素材の箔幅方向の表面粗さが中心線平均粗さ $R a$ で $0.001 \sim 0.3 \mu m$ である箔帯を用いることを特徴とする (6) または (7) 記載の拡散接合メタル担体の製造方法。

(10) 前記 λb が 14 以上 18 以下となる条件範囲に入るように各パラメータを選定することを特徴とする (6) ～ (9) のいずれかの項に記載の拡散接合メタル担体の製造方法。

(11) 前記比例定数として、

$$C = 6.8 \times 10^{-12}$$

を用いることを特徴とする (6) ～ (9) のいずれかの項に記載の拡散接合メタル担体の製造方法。

図面の簡単な説明

図 1 は、メタル担体の外観を示す斜視図。

図 2 は、メタルハニカム体の製造方法を示す斜視図。

図 3 は、鉄、アルミニウム、クロミウムの蒸気圧の温度依存性を示す図。

図 4 は、平箔および波箔の真空熱処理前と真空熱処理後の表面粗さの変化を示す図。

図 5 は、メタルハニカム体の部分拡大図であり、(a) は本発明によるメタルハニカム体であり、(b) は従来のメタルハニカム体を示す。

図 6 は、本発明による平箔の波付け状況を示す図。

図 7 は、本発明のメタル担体を示す断面図であり、(a) は本発明による実施例であり、(b) は本発明による別の実施例を示す図。

図 8 は、本発明によるメタル担体の箔の形状を示す詳細図である。

図 9 は、メタル担体と排気マニホールドを示す平面図（一部断面図）である。

図 10 は、メタル担体内部の温度分布を示す図である。

発明を実施するための最良の実施形態

先ず、本発明による拡散接合メタル担体は、拡散接合のための真空熱処理後の平箔および波箔の表面粗さが、中心線平均粗さ R_a で $0.001 \sim 2.0 \mu m$ 、好ましくは、 $0.2 \sim 1.0 \mu m$ 、であることが特徴の一つである。これは、本発明による拡散接合メタル担体用素材として用いられるステンレス鋼の拡散接合のための真空熱処理前の表面粗さは、中心線平均粗さ R_a で $0.001 \sim 0.30 \mu m$ 程度の平滑であるか僅かな粗さを有する素材であることが拡散接合における接合部位の接合強度を一段と向上させることができる。このことは、図 4 に示すように、素材の非接合部における表面粗さは真空熱処理前

後で粗くなることが分かり、例えば、素材素度： $0.001 \mu\text{m}$ であったものが、 1250°C で90分の真空熱処理後では $R_a 0.14 \mu\text{m}$ まで粗くなることが実験の結果判明した。

前記中心線平均粗さが $0.001 \mu\text{m}$ 以下の場合には、箔にうねりが発生し、かつアルミナの付着が悪くなり、一方、 $2.0 \mu\text{m}$ 以上となるウォッシュコート (Al_2O_3) の厚み不均一となる。

次に、本発明における拡散接合メタル担体は、図5 (a) に示すように、上記真空熱処理による拡散処理後の製品のメタル担体の波箔と平箔との2枚の箔の接合部の箔長手方向両端部に焼結ブリッジがないことが次の特徴である。通常、アルミニウムを含有するステンレス鋼で製造されたメタル担体を上述した 1300°C 以上の高温真空熱処理を行うと接合部に焼結ブリッジが形成される。この焼結ブリッジは、排気ガス用コンバータとして使用され、高温・高熱状態および常時振動が加わった状態下においては、この焼結ブリッジ部分のアルミニウムの蒸発によりアルミニウムが少なくなって脆く、図5 (b) に示すような焼結ブリッジSが発生し、この焼結ブリッジ部から亀裂が生じ、その結果、その亀裂部から高温腐食が始まり拡散接合部が破壊されるという事態を招くおそれがある。従って、本発明による拡散接合メタル担体においては、拡散接合部周囲に焼結ブリッジがないことが必須となる。

次に、拡散接合メタル担体を製造する場合の主要な製造諸元として、箔厚、箔表面粗さ、波箔形状、熱処理温度、真空度等が挙げられる。これまで、これらの製造諸元の相互依存関係が不明で一般解が求められていなかったため、それぞれ実験データを基に特殊解を求め、別個に規定することで製造していた。拡散接合メタル担体は、①拡散接合継手強度と、②耐酸化性を両立する必要があるが、この二つがいずれもアルミニウムの蒸発現象に依存し、これまでの技

術ではこれらをうまくコントロールできないため、①②の両立が困難であった。

まず、アルミニウムの蒸発が拡散接合継手強度の保証に必要な理由について述べる。アルミニウムを含有する耐熱性ステンレス鋼の表面には、真空熱処理中に炉内の残留酸素によって酸化される強固な酸化皮膜が生成されていることを実験的に確認した。この酸化皮膜がある限り拡散接合は進展しない。ところが、この酸化皮膜の下からアルミニウムが蒸発すると、酸化皮膜がうろこ状に脱落し凝集する。そして酸化皮膜が脱落したフレッシュな金属表面同士が接触し、拡散接合現象が進展していく。すなわち、酸化皮膜を除去するためには、アルミニウムの蒸発が必須であることが判明した。そして、酸化皮膜が脱落した後は、アルミニウムの蒸気が金属表面を覆い、残留酸素と結合して酸化を防ぐ作用があることも判明した。

しかしながら、アルミニウムがいくらでも蒸発すれば良いかというと、過度な蒸発は母材のアルミニウムの残量を少なくするため、母材の耐酸化性を著しく損なう。従って、アルミニウム蒸発の上限がある。アルミニウムの蒸発を支配するパラメータとして、最も支配的なのが熱処理温度 T であり、その次に真空度 P_{out} が挙げられる。

先に述べたように、 1300°C 以上のような高温で、真空度 10^{-2}Pa において真空熱処理を行うと、いくらでもアルミニウムは蒸発していく。例えば 1200°C まで温度を下げるとアルミニウムの蒸発量はかなり削減され、この温度領域で拡散接合可能ならば、特開平 5 - 1689 45号公報や特開平 9 - 215930号公報に記載された蓋を使用する必要はなく、生産性を阻害するものではない。

① 拡散接合継手強度と、② 耐酸化性、を両立させるためには、拡散接合メタル担体の製造条件とアルミニウムの相互関係を調査した

結果、実験結果をもとにして、アルミニウムの蒸発状態をあらわすため、新たに無次元数として λb を導入した。

$$\lambda b = \sqrt{\{(2kT \times K_1 \times \sqrt{(1/T))} / (\delta_s \times D_0 \times \exp(-Q_p/RT))\}} \times b \quad \dots ①$$

ただし、アルミニウムの飽和蒸気圧 P_s と真空度 P_{out} の間には以下の関係が成立することが、実験で判明した。

$$P_s = K_2 \times \exp(-Q/RT) \geq 8 \times P_{out} \quad \dots ②$$

各定数は以下の通りである。

$$K_1 = 6.69 \times 10^{24} \text{ (s}^{-1} \text{Pa}^{-1} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1/2})$$

$$K_2 = 7.52 \times 10^9 \text{ (Pa)}$$

$$Q = 291.0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$Q_p = 250 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$D_0 = 1.905 \times 10^{11} \text{ (m}^2 \text{s}^{-1})$$

$$R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1})$$

また、平箔と波箔の平均ギャップ δ_s は、箔の断面2次モーメントに比例し、箔表面の平均粗さに比例し、面圧に反比例することから、次式で表現できる。

$$\delta_s = f(\delta f^2, F/b, Ra) \quad \dots ③$$

そして実験結果より、③式は次式で近似できることが判明した。

$$\delta_s = C_1 \times \delta f^2 \times 1/(F/b) \times Ra \quad \dots ④$$

なお、 C_1 を比例定数とし、箔厚を δf (m)とし、箔表面の平均粗さを Ra (m)とし、巻取り時のバックテンションを F (kgf)とし、平箔と波箔の接触幅を b (m)とした。

各定数と①式、④式より、次式が得られる。

$$\lambda b = C \times \delta f^{-1} \times F^{1/2} \times Ra^{-1/2} \times T^{1/4} \times \exp(15000/T) \times b^{1/2} \quad \dots ⑤$$

(ただし、C は比例定数)

また、②式に定数を代入することで次式が得られる。

$$7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000 / T) \geq 8 \times P_{out} \quad \cdots \textcircled{6}$$

なお、上記③～⑤式において、より好ましくは、 R_a の代わりに R_{ac} (幅方向の平均粗さ) を用いることができる。

なお、ここで幾つかのパラメータの測定方法について説明する。

箔の幾何学的形状が拡散接合現象に大きな影響を与えるが、この幾何学的形状を箔の平均粗さ R_a で代表させることができた。この R_a の測定については、JIS B0601-1994で規定される算術平均粗さ (R_a) について、JIS B0651-1976で規定される触針式粗さ測定器により、JISに準拠して測定した。

なお、特に箔の変形の影響を排除して精確な測定を行うために、供試材料と定盤を密着させた。触針は、先端の曲率半径が $1 \mu m$ のものを使用し、カットオフ値 $0.8mm$ 、触針の走査速度 $0.3mm$ 、標点距離 $4mm$ で測定した。

なお、ステンレス箔のなかには、表面形状に方向性をもつものがある。例えば箔圧延時に円周方向にロール疵がある仕上げ圧延ロールを使用すると、この疵が箔に転写されて箔長手方向にスジ状の疵が入る。図6に示すように、このような箔を一对の波付けギア9間を通過させて波箔6を作製すると、接合すべき波箔6の凸部6にも波箔の長手方向にスジ状の疵11が存在する。

ここで、平箔5と波箔6の接触部を拡散接合するとき、表面拡散でこの疵を箔幅方向に充填する必要がある。従って、このような箔長手方向に圧延時のロール疵がある場合には、箔の幾何学的形状の中で、箔幅方向の平均粗さ R_{ac} が拡散接合現象を支配する。当然のことながら、触針は箔幅方向 (図6のC方向) に走査させて、平均粗さを測定する。

一方、平箔と波箔の接触幅 b については、平箔と波箔を交互に巻回したのち外筒に挿入したものを、真空熱処理前に断面を顕微鏡で測定した。

この λb とメタルハニカム体のエンジン冷熱耐久試験結果の関係を表 1 に示す。なお、エンジンの排気ガス温度は 950°C とし、10 分間 ON と 10 分間 OFF で 1 サイクルとした。またここでは、 λb 算出の比例係数 C として、 $C = 6.8 \times 10^{-12}$ を採用した。

〔表 1〕

 λb とエンジン冷熱耐久試験結果の関係

λb	エンジン冷熱試験結果 (サイクル)	合 否	
		900 サイクル	1800 サイクル
4	454	不合格	不合格
6	720	不合格	不合格
8	1022	合 格	不合格
10	1200	合 格	不合格
12	1560	合 格	不合格
14	2000	合 格	合 格
16	2000	合 格	合 格
18	2000	合 格	合 格
20	1130	合 格	不合格
22	780	不合格	不合格
24	561	不合格	不合格

この実験結果から、 λb が 8 以上 20 以下でメタルハニカム体の継手強度と耐酸化性を両立でき、実際に自動車用エンジンを用いた冷熱耐久性試験 900 サイクルに合格することが分かる。さらに、 λb が 14 以上 18 以下では 1800 サイクルに合格する極めて良好な結果が得

られている。

すなわち、アルミニウムを含有する耐熱性ステンレス鋼からなる平箔と、該平箔をコルゲート加工した波箔と、を交互に巻回することで構成されるハニカム体を、金属製外筒内に組み込んだ後、拡散接合で一体化した拡散接合メタル担体において、箔厚を δf (m) とし、箔表面の平均粗さを Ra (m) とし、巻取り時のバックテンションを F (kgf) とし、平箔と波箔の接触幅を b (m) とし、熱処理温度を T (K) とし、真空度を P_{out} (Pa) としたとき、

$$7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000 / T) \geq 8 \times P_{out}$$

の条件下で、下式

$$\lambda b = 6.8 \times 10^{-12} \times \delta f^{-1} \times F^{1/2} \times Ra^{-1/2} \times T^{1/4} \\ \times \exp(15000 / T) \times b^{1/2}$$

で定義した λb が 8 以上 20 以下となる条件範囲内で製造することにより、拡散接合に必要なアルミニウムの蒸発量を確保することで拡散接合継手強度を保証し、かつアルミニウムの蒸発量を最小とすることで耐酸化性を最大とすることを特徴とする高品質拡散接合メタル担体を得ることができる。

更に、本発明においては、排気ガスの偏流がある場合において、メタル担体の排気ガス流入側と流出側における触媒反応の相違に基づくメタル担体の設計を検討した。

メタル担体の排気ガス流入側において好ましいことではないが局部的にガス流速が速い偏流が存在する場合がある。この場合、メタル担体内の偏流が入った部分は触媒反応が進行して燃焼熱が多量に発生し、偏流部分が周辺に比較して高温になり、温度の不均一が発生する。図 10 には、ある瞬間のメタル担体内の温度分布を示す。排気ガス流入側に偏流が原因となって温度の高い部位 h が存在する。例えば、図 9 に示すように、エンジンの回転に伴って各シリンダー

からの排気が周期的に入れ替わり、偏流の存在部位もそれに伴って移動するので、偏流部のメタル担体の温度は急激に加熱と冷却を繰り返すこととなる。局部的に温度の高い部位 h はハニカム体のその部分が周辺より以上に熱膨張し、周辺に対して熱応力を及ぼす結果となる。拡散接合を採用したメタル担体においては、接合部と接合部の間の箔、特に平箔の柔軟性が高いので、偏流部の熱応力はその局部の箔の変形によって解消されることとなる。しかし、その結果として偏流部付近の平箔は大きな繰り返し変形を受け、その繰り返し変形を受けた部分が疲労破壊を起こすこともあり、これが排気マニホールドの直後に設置した拡散接合メタル担体の排気ガス流入側が破損しやすい原因になることもある。それに対し、ろう付けで接合したメタル担体の場合は、ろう付け部があるために箔、特に平箔の剛性が高く、偏流部の熱応力は偏流部付近の局所のみでは解消せず、偏流部を含んだ広い範囲で熱応力を解消することとなるので、局所的に激しい変形の繰り返しを受けることがなく、疲労破壊に至らないのである。

一方、メタル担体における触媒反応による燃焼は排気ガスがメタル担体に入った直後の部分が最も激しく、メタル担体の排気ガス流入側の端部から下流側に入った部分については、燃焼熱の発生量は低減する。他方でメタル担体の金属を通じて熱は外部に放散するので、図10に示すように、メタル担体の排気ガス流出側に行く程、温度が低くなり、従って偏流部もメタル担体の排気ガス流出側に行く程、周辺との温度差は低減し、局部的高温とはならない。

本発明においては、図7(a)に示すように、ろう付け部位12は、メタル担体の長さ方向ではメタル担体の図10に示す排気ガス流入面3からメタル担体の直径の5%~50%の長さとするのが適切である。より好ましくは、10%~30%とする。ろう付けすべき部位に

ついては、メタル担体の直径方向については全部位にろう付けすることが好ましい。ろう付け部位の長さをメタル担体の直径の5%以上、より好ましくは10%以上とする理由は、ハニカム体の半径方向の剛性を上げて、排気ガス流入側の偏流部で生じる半径方向の熱応力に耐えるためである。また、メタル担体の直径の50%以下、より好ましくは30%以下とする理由は、ハニカム体に軸方向の柔軟性をもたせて、排気ガス流入側の偏流部で生じる軸方向の熱応力を排気ガス流出側で解放するためである。

また、本発明においては、波箔の排気ガス流入側の波形状を図8に示すように台形形状とする。平箔と波箔とが接触して拡散接合される部位のメタル担体円周方向の平箔と波箔との接触部幅Wは、平箔の厚みTの5倍以上とすることが好ましい。その理由は、波箔と平箔との拡散接合部の面積を増加させることで、平箔を2对接合させた部位の比率が高くなり、平箔の剛性を増加させ、結果的にハニカム体の半径方向の剛性を高めて、排気ガス流入側の偏流部で生じる半径方向の熱応力に耐えるという効果が、平箔の厚みTの5倍未満では得られないためである。図7(b)に示すように、排気ガス流入側の台形形状部位14の長さは、上記と同様とする。波形状は領域14で台形形状、通常形状となる領域15は、両者の遷移領域においては円滑に形状が変化することが好ましい。

更に、本発明においては、平箔の箔の厚みを排気ガス流入側と排気ガス流出側とで異ならせる。排気ガス流入面の平箔の厚みは排気ガス流出面の箔の厚みに対し、2倍以上が好ましい。その理由は、台形波箔の形状を改善させることで剛性を増加させると同じく、排気ガス流入側の平箔の厚みを排気ガス流出側に対して増加させることで、ハニカム体の半径方向の剛性が高まるからである。また、箔の厚みは排気ガス流入側から排気ガス流出側に向けて一定勾配で変

化してもよいが、厚みに段差をつけてもよい。

〔実施例〕

1. 下記材料を使用して外径 100mm、長さ 100mmのメタル担体を製造し、耐久試験を行った。

平箔：20Cr－5 Alフェライト系ステンレス鋼箔、幅 100mm 無方向性表面仕上げ

方向性を持たない表面仕上げを施工した箔圧延仕上げロールで圧延する。箔表面粗さは、L方向もC方向も同様である。

波箔：上記平箔を波付け加工したもの

外筒：18Cr－8 Ni耐熱ステンレス鋼管、肉厚 1.5mm、長さ 100mm、外径 102mm

（従来例 1）

平箔および波箔の箔厚：50 μ m、Ra：0.40 μ m

波箔形状：サイン形

平箔と波箔の接触幅：10 μ m

平箔に 10kgfのバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径 100mmのメタルハニカムを作製した。外筒の内面にロウ材を塗布した後、このメタルハニカム体を挿入した。その後、1200℃、 10^{-2} Paの高温高真空下で90分加熱して製造した。

本メタル担体における λb は次式に示すように 3.6であった。

$$\lambda b = 6.8 \times 10^{-12} \times 1 / (50 \times 10^{-6}) \times \sqrt{10} / \sqrt{(0.40 \times 10^{-6}) \times 4 \sqrt{1473} \times \exp(15000 / 1473) \times \sqrt{(10 \times 10^{-6})}} = 3.6$$

なお、

$$7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000 / 1473) = 0.36 \geq 8 \times 10^{-2}$$

（本発明例 1）

平箔および波箔の箔厚：50 μ m、Ra：0.18 μ m

波箔形状：台形

平箔と波箔の接触幅：100 μ m

平箔に10kgfのバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径100mmのメタルハニカムを作製した。外筒の内面にロウ材を塗布した後、このメタルハニカム体を挿入した。その後、1200℃、 10^{-2} Paの高温高真空下で90分加熱して製造した。

本メタル担体における λb は次式に示すように16.7であった。

$$\lambda b = 6.8 \times 10^{-12} \times 1 / (50 \times 10^{-6}) \times \sqrt{10} / \sqrt{(0.18 \times 10^{-6}) \times 4 \sqrt{1473} \times \exp(15000/1473) \times \sqrt{(100 \times 10^{-6})}} = 16.7$$

なお、

$$7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000/1473) = 0.36 \geq 8 \times 10^{-2}$$

(本発明例2)

平箔および波箔の箔厚：20 μ m、Ra：0.18 μ m

波箔形状：サイン形

平箔と波箔の接触幅：10 μ m

平箔に2kgfのバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径100mmのメタルハニカムを作製した。外筒の内面にロウ材を塗布した後、このメタルハニカム体を挿入した。その後、1200℃、 10^{-2} Paの高温高真空下で90分加熱して製造した。

本メタル担体における λb は次式に示すように8.4であった。

$$\lambda b = 6.8 \times 10^{-12} \times 1 / (20 \times 10^{-6}) \times \sqrt{2} / \sqrt{(0.18 \times 10^{-6}) \times 4 \sqrt{1473} \times \exp(15000/1473) \times \sqrt{(10 \times 10^{-6})}} = 8.4$$

なお、

$$7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000/1473) = 0.36 \geq 8 \times 10^{-2}$$

(本発明例 3)

平箔および波箔の箔厚 : $20 \mu\text{m}$ 、 $Ra : 0.18 \mu\text{m}$

波箔形状 : 台形

平箔と波箔の接触幅 : $100 \mu\text{m}$

平箔に 2 kgf のバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径 100mm のメタルハニカムを作製した。外筒の内面にロウ材を塗布した後、このメタルハニカム体を挿入した。その後、 1200°C 、 10^{-2}Pa の高温高真空下で 90 分加熱して製造した。

本メタル担体における λb は次式に示すように 18.6 であった。

$$\lambda b = 6.8 \times 10^{-12} \times 1 / (20 \times 10^{-6}) \times \sqrt{2} / \sqrt{(0.18 \times 10^{-6}) \times 4 \sqrt{1473} \times \exp(15000/1473) \times \sqrt{(100 \times 10^{-6})}} = 18.6$$

なお、

$$7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000/1473) = 0.36 \geq 8 \times 10^{-2}$$

(従来例 2)

平箔および波箔の箔厚 : $20 \mu\text{m}$ 、 $Ra : 0.40 \mu\text{m}$

波箔形状 : サイン形

平箔と波箔の接触幅 : $10 \mu\text{m}$

平箔に 2 kgf のバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径 100mm のメタルハニカムを作製した。外筒の内面にロウ材を塗布した後、このメタルハニカム体を挿入した。その後、 1250°C 、 10^{-2}Pa の高温高真空下で 90 分加熱して製造した。

本メタル担体における λb は次式に示すように 28.6 であった。

$$\lambda b = 6.8 \times 10^{-12} \times 1 / (20 \times 10^{-6}) \times \sqrt{2} / \sqrt{(0.40 \times 10^{-6}) \times 4 \sqrt{1423} \times \exp(15000/1473) \times \sqrt{(10 \times 10^{-6})}} = 28.6$$

なお、

$$7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000 / 1473) = 0.75 \geq 8 \times 10^{-2}$$

上記従来例 1, 2 および本発明例の 1 ~ 3 に対して、入ガス温度 950℃で10分間ON、10分間 OFFを 1 サイクルとするエンジン冷熱耐久試験を実施した。その評価結果を表 2 に示す。

〔表 2〕

従来例と本発明例の性能比較

	λb	エンジン冷熱 試験結果 (サイクル)	合	否
			900サイクル	1800サイクル
従来例 1	3.6	410	不合格	不合格
本発明例 1	16.7	2180	合格	合格
本発明例 2	8.4	1050	合格	不合格
本発明例 3	18.6	1530	合格	不合格
従来例 2	28.6	440	不合格	不合格

本実験結果より、アルミニウムを含有する耐熱性ステンレス鋼からなる平箔と、該平箔をコルゲート加工した波箔と、を交互に巻回することで構成されるハニカム体を、金属製外筒内に組み込んだ後、拡散接合で一体化した拡散接合メタル担体において、箔厚を δf (m) とし、箔幅方向の平均粗さを $Ra(m)$ とし、巻取り時のバックテンションを $F(kgf)$ とし、平箔と波箔の接触幅を $b(m)$ とし、熱処理温度を $T(K)$ とし、真空度を $P_{out}(Pa)$ としたとき、

$$7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000 / T) \geq 8 \times P_{out}$$

の条件下で、下式

$$\lambda b = 6.8 \times 10^{-12} \times \delta f^{-1} \times F^{1/2} \times Ra^{-1/2} \times T^{1/4} \\ \times \exp(15000 / T) \times b^{1/2}$$

で定義した λb が 8 以上 20 以下となる条件範囲内で製造することにより、拡散接合に必要なアルミニウムの蒸発量を確保することで拡

散接合継手強度を保証し、かつアルミニウムの蒸発量を最小とすることで耐酸化性を最大とすることを特徴とする高品質拡散接合メタル担体を得ることが可能となった。

2. 下記材料を使用して外径 100mm、長さ 100mmのメタル担体を製造し、耐久試験を行った。

平箔：20Cr-5Alフェライト系ステンレス鋼箔、幅 100mm

波箔：上記平箔を波付け加工したもの

外筒：18Cr-8Ni耐熱ステンレス鋼管、肉厚 1.5mm、長さ 100mm
、外径 102mm

(従来例 3)

平箔および波箔の箔厚： $50\mu\text{m}$ 、 $R_{ac} : 0.35\mu\text{m}$

波箔形状：サイン形

平箔と波箔の接触幅： $10\mu\text{m}$

平箔に 10kgfのバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径 100mmのメタルハニカムを作製した。外筒の内面にろう材を塗布した後、このメタルハニカム体を挿入した。その後、 1200°C 、 10^{-2}Pa の高温高真空下で90分加熱して製造した。

本メタル担体における λ_b は次式に示すように 3.8であった。

$$\lambda_b = 6.8 \times 10^{-12} \times 1 / (50 \times 10^{-6}) \times \sqrt{10} / \sqrt{(0.35 \times 10^{-6}) \times 4 \sqrt{1473} \times \exp(15000/1473) \times \sqrt{(10 \times 10^{-6})}} = 3.8$$

なお、

$$7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000/1473) = 0.36 \geq 8 \times 10^{-2}$$

(本発明例 4)

平箔および波箔の箔厚： $50\mu\text{m}$ 、 $R_{ac} : 0.15\mu\text{m}$

波箔形状：台形

平箔と波箔の接触幅： $100\mu\text{m}$

平箔に 10kgf のバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径 100mm のメタルハニカムを作製した。外筒の内面にロウ材を塗布した後、このメタルハニカム体を挿入した。その後、1200℃、 10^{-2} Pa の高温高真空下で90分加熱して製造した。

本メタル担体における λb は次式に示すように 18.0 であった。

$$\lambda b = 6.8 \times 10^{-12} \times 1 / (50 \times 10^{-6}) \times \sqrt{10} / \sqrt{(0.15 \times 10^{-6}) \times 4 \sqrt{1473} \times \exp(15000/1473) \times \sqrt{(100 \times 10^{-6})}} = 18.0$$

なお、

$$7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000 / 1473) = 0.36 \geq 8 \times 10^{-2}$$

(本発明例 5)

平箔および波箔の箔厚 : $20 \mu\text{m}$ 、 $R_{ac} : 0.15 \mu\text{m}$

波箔形状 : サイン形

平箔と波箔の接触幅 : $10 \mu\text{m}$

平箔に 2 kgf のバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径 100mm のメタルハニカムを作製した。外筒の内面にロウ材を塗布した後、このメタルハニカム体を挿入した。その後、1200℃、 10^{-2} Pa の高温高真空下で90分加熱して製造した。

本メタル担体における λb は次式に示すように 9.0 であった。

$$\lambda b = 6.8 \times 10^{-12} \times 1 / (20 \times 10^{-6}) \times \sqrt{2} / \sqrt{(0.15 \times 10^{-6}) \times 4 \sqrt{1473} \times \exp(15000/1473) \times \sqrt{(10 \times 10^{-6})}} = 9.0$$

なお、

$$7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000 / 1473) = 0.36 \geq 8 \times 10^{-2}$$

(本発明例 6)

平箔および波箔の箔厚 : $20 \mu\text{m}$ 、 $R_{ac} : 0.15 \mu\text{m}$

波箔形状 : 台形

平箔と波箔の接触幅：100 μ m

平箔に2 kgf のバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径 100mmのメタルハニカムを作製した。外筒の内面にロウ材を塗布した後、このメタルハニカム体を挿入した。その後、1200℃、 10^{-2} Paの高温高真空下で90分加熱して製造した。

本メタル担体における λb は次式に示すように20.0であった。

$$\lambda b = 6.8 \times 10^{-12} \times 1 / (20 \times 10^{-6}) \times \sqrt{2} / \sqrt{(0.15 \times 10^{-6}) \times 4 \sqrt{1473} \times \exp(15000/1473) \times \sqrt{(100 \times 10^{-6})}} = 20.0$$

なお、

$$7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000/1473) = 0.36 \geq 8 \times 10^{-2}$$

(従来例4)

平箔および波箔の箔厚：20 μ m、Rac：0.35 μ m

波箔形状：サイン形

平箔と波箔の接触幅：10 μ m

平箔に2 kgf のバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径 100mmのメタルハニカムを作製した。外筒の内面にロウ材を塗布した後、このメタルハニカム体を挿入した。その後、1250℃、 10^{-2} Paの高温高真空下で90分加熱して製造した。

本メタル担体における λb は次式に示すように30.5であった。

$$\lambda b = 6.8 \times 10^{-12} \times 1 / (20 \times 10^{-6}) \times \sqrt{2} / \sqrt{(0.35 \times 10^{-6}) \times 4 \sqrt{1423} \times \exp(15000/1423) \times \sqrt{(10 \times 10^{-6})}} = 30.5$$

なお、

$$7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000/1423) = 0.75 \geq 8 \times 10^{-2}$$

なお、図3には上記各例における真空炉での真空度と拡散接合温度をプロットして示している。

上記従来例 1, 2 および本発明例の 1 ~ 3 に対して、入ガス温度 950℃で10分間 ON、10分間 OFFを 1 サイクルとするエンジン冷熱耐久試験を実施した。その評価結果を表 3 に示す。

〔表 3〕

従来例と本発明例の性能比較

	λb	エンジン冷熱 試験結果 (サイクル)	合	否
			900サイクル	1800サイクル
従来例 3	3.8	454	不合格	不合格
本発明例 4	18.0	2000	合格	合格
本発明例 5	9.0	1100	合格	不合格
本発明例 6	20.0	1130	合格	不合格
従来例 4	30.5	414	不合格	不合格

本実験結果より、アルミニウムを含有する耐熱性ステンレス鋼からなる平箔と、該平箔をコルゲート加工した波箔と、を交互に巻回することで構成されるハニカム体を、金属製外筒内に組み込んだ後、拡散接合で一体化した拡散接合メタル担体において、箔厚を δf (m) とし、箔幅方向の平均粗さを Rac (m) とし、巻取り時のバックテンションを F (kgf) とし、平箔と波箔の接触幅を b (m) とし、熱処理温度を T (K) とし、真空度を P_{out} (Pa) としたとき、

$$7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000 / T) \geq 8 \times P_{out}$$

の条件下で、下式

$$\lambda b = 6.8 \times 10^{-12} \times \delta f^{-1} \times F^{1/2} \times Rac^{-1/2} \times T^{1/4} \\ \times \exp(15000 / T) \times b^{1/2}$$

で定義した λb が 8 以上 20 以下となる条件範囲内で製造することにより、拡散接合に必要なアルミニウムの蒸発量を確保することで拡散接合継手強度を保証し、かつアルミニウムの蒸発量を最小とする

ことで耐酸化性を最大とすることを特徴とする高品質拡散接合メタル担体を得ることが可能となった。

なお、ここでは比例定数 C として、 $C = 6.8 \times 10^{-12}$ を採用している。これは、エンジン冷熱耐久試験の条件が、入ガス温度 950°C で10分間ON、10分間 OFFを1サイクルとしたとき、 $C = 6.8 \times 10^{-12}$ ということである。 C は、試験条件が変わると変化するため、エンジン冷熱耐久試験の条件の従属変数として実験的に求めることができる。

(本発明例 7)

平箔及び波箔として、アルミニウム 5 重量%を含むステンレス鋼箔を用いた。本発明例 No. 1、本発明例 No. 2 及び比較例においては、箔の厚み T は $30\mu\text{m}$ である。本発明例 No. 3 においては、平箔の厚みは排気ガス流入側が $60\mu\text{m}$ 、排気ガス流出側は $30\mu\text{m}$ とし、厚みは直線的に変化する。波箔については一律 $30\mu\text{m}$ の厚みとした。

波箔の波の形状は、本発明例 No. 1、No. 3、比較例についてはサイン形状とし、波の高さは 1.25mm 、ピッチは 2.5mm とした。本発明例 No. 2 については排気ガス流入側は台形とし、排気ガス流出側はサイン形状とし、台形形状部位の長さは 20mm とし、両者の遷移部分は漸次形状が変化するようにした。波の高さは 1.25mm 、ピッチは 2.5mm 、台形形状部位において平箔と波箔との接触部幅 W は 0.3mm である。これら波箔の波形状については、平箔にコルゲート加工を行うための型の形状を変えることによって制御することができる。

このようにコルゲート加工した波箔と平箔とを巻き回し、直径 88mm 、長さ 120mm のハニカム体とした。このハニカム体は更にステンレス製の内径 87mm 、厚み 1.5mm 、長さ 125mm の外筒内に挿入してメタル担体となる。

本発明例 No. 1 においては、平箔と波箔との巻き回しに先立って平箔の排気ガス流入側の幅20mmにわたって両面に粘着材を塗布した。その後平箔と波箔を巻き回し、外筒に圧入してメタル担体とし、粘着材が乾燥する前にメタル担体のガス通路からメタル担体内部にろう粉末をふりかけ、粘着材塗布部にろう粉末を付着させた。この状態でこのメタル担体を拡散接合のための真空処理炉に装入し、1150℃で60分加熱保持することによって拡散接合を行った。この高温加熱によって、ろう粉末も当然に熔融し、真空処理終了後に凝固してろう付け部が完成する。本発明例 No. 2、No. 3、比較例については、本発明例 No. 1 と同じ真空処理を行ってメタル担体の全接合部位について拡散接合を行った。

以上のように製造したメタル担体を4気筒のガソリンエンジンの排気マニホールドの直後に設置し、900℃×20分→150℃×30分の冷熱繰り返しを600サイクル繰り返し、メタル担体の破損の有無を調べた。その結果、比較例においてはメタル担体の排気ガス流入側の1箇所欠けが発生したが、本発明例はいずれもメタル担体の破損は発生しなかった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、拡散接合継手強度と耐酸化性を両立するような製造条件を容易に提示できるため、本発明による関係式を満足するような条件で製造することにより、高品質な拡散接合メタル担体を製造することができる。

本発明はメタル担体の排気ガス流入側は箔の剛性が高いので排気ガスの偏流があってもメタル担体の破損が発生せず、排気ガス流出側については最適な箔厚み、波箔の波形状において拡散接合を採用しているために拡散接合を採用したメタル担体の利点を十分に活用

できるという効果を有する。

請 求 の 範 囲

1. アルミニウムを含有する耐熱性ステンレス鋼からなる波箔帯と、該ステンレス鋼からなる平箔帯または波箔帯とを、交互に巻回または積層することで構成されるハニカム体が、金属製外筒内に組み込まれ、拡散接合で一体化された拡散接合メタル担体において、前記箔帯の拡散接合後の表面粗さが、中心線平均粗さ R_a で $0.001 \sim 2.0 \mu m$ であり、かつ前記波箔と、前記平箔または波箔との2枚の箔の接合部の箔長手方向両端部に焼結ブリッジを有しないことを特徴とする拡散接合メタル担体。

2. 前記箔帯の拡散接合後の箔幅方向の表面粗さが、中心線平均粗さ R_a で $0.001 \sim 2.0 \mu m$ であることを特徴とする請求項1記載の拡散接合メタル担体。

3. 前記平箔と波箔との接触部の接合が、前記メタル担体の排気ガス流入側についてはろう付け接合であり、排気ガス流出側については拡散接合であることを特徴とする請求項1または2記載の拡散接合メタル担体。

4. 前記波箔の波形形状は、前記メタル担体の排気ガス流入側については該平箔と波箔との接触部が広い面積を有する台形形状を有し、排気ガス流出側については該平箔と波箔の接触部が広い面積を有しない形状を有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の拡散接合メタル担体。

5. 前記平箔の箔の厚みは一定厚みではなく、前記メタル担体の排気ガス流入側については該平箔の箔の厚みが厚く、排気ガス流出側については該平箔の箔の厚みが薄い板厚を有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の拡散接合メタル担体。

6. アルミニウムを含有する耐熱性ステンレス鋼からなる波箔帯

と、該ステンレス鋼からなる平箔帯または波箔帯とを、交互に巻回または積層することで構成されるハニカム体を、金属製外筒内に組み込んだ後、拡散接合で一体化する拡散接合メタル担体の製造方法において、箔厚を δf (m)とし、拡散接合前の箔表面の中心線平均粗さ $R a$ (m)とし、巻き取り時のバックテンションを F (kgf)とし、平箔帯と波箔帯または平箔帯と波箔帯との波凸部での接触幅を b (m)とし、熱処理温度を T (K)とし、真空度を P_{out} (Pa)とし、 C を比例定数としたとき、

$$7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000 / T) \geq 8 \times P_{out}$$

の条件下で、

$$\lambda b = C \times \delta f^{-1} \times F^{1/2} \times R a^{-1/2} \times T^{1/4} \\ \times \exp(15000 / T) \times b^{1/2}$$

で定義される λb が8以上20以下となる条件範囲に入るように各パラメータを選定して製造することを特徴とする、拡散接合メタル担体の製造方法。

7. 前記中心線平均粗さ $R a$ (m)に、前記箔帯の箔幅方向の表面粗さ $R a c$ (m)を用いることを特徴とする請求項6に記載の拡散接合メタル担体の製造方法。

8. 前記箔帯の表面粗さが中心線平均粗さ $R a$ で $0.001 \sim 0.30 \mu m$ である箔帯素材を用いることを特徴とする請求項6または7記載の拡散接合メタル担体の製造方法。

9. 前記箔帯素材の箔幅方向の表面粗さが中心線平均粗さ $R a$ で $0.001 \sim 0.30 \mu m$ である箔帯を用いることを特徴とする請求項6または7記載の拡散接合メタル担体の製造方法。

10. 前記 λb が14以上18以下となる条件範囲に入るように各パラメータを選定することを特徴とする請求項6～9のいずれかの項に記載の拡散接合メタル担体の製造方法。

11. 前記比例定数として、

$$C = 6.8 \times 10^{-12}$$

を用いることを特徴とする請求項 6 ～ 9 のいずれかの項に記載の拡散接合メタル担体の製造方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 1

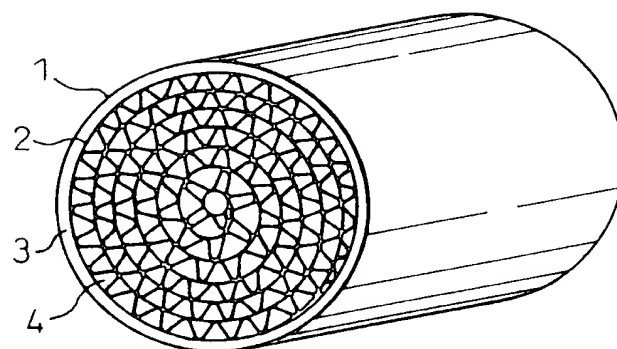
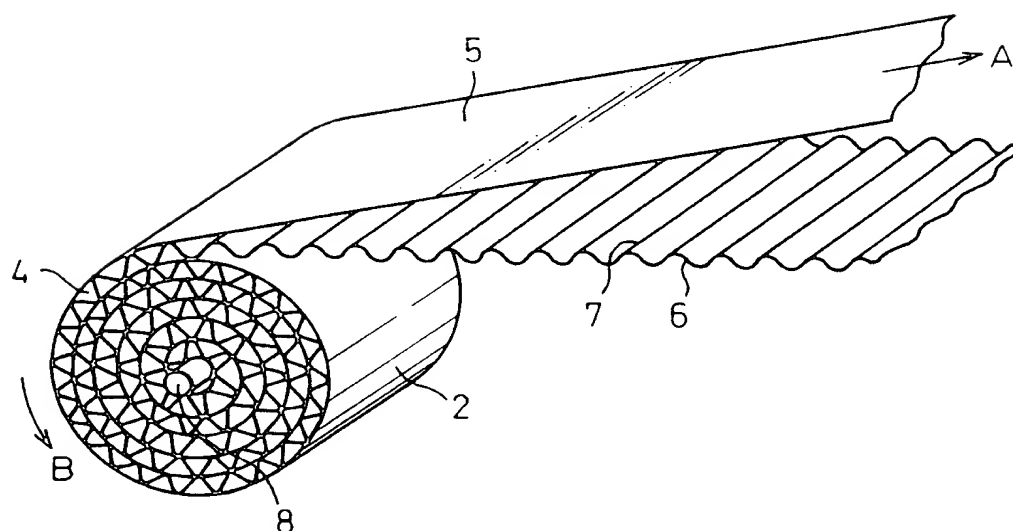
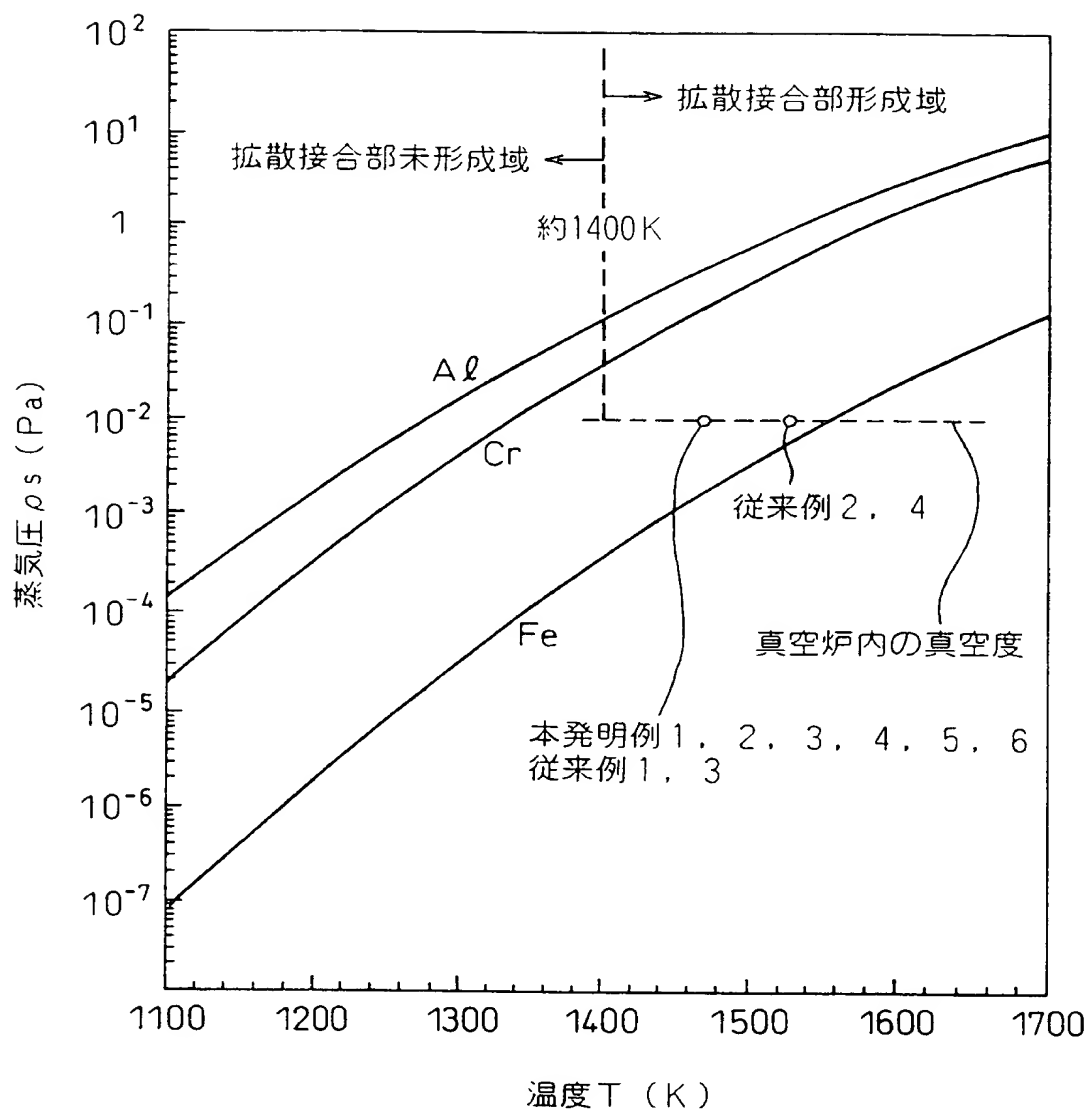


Fig. 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

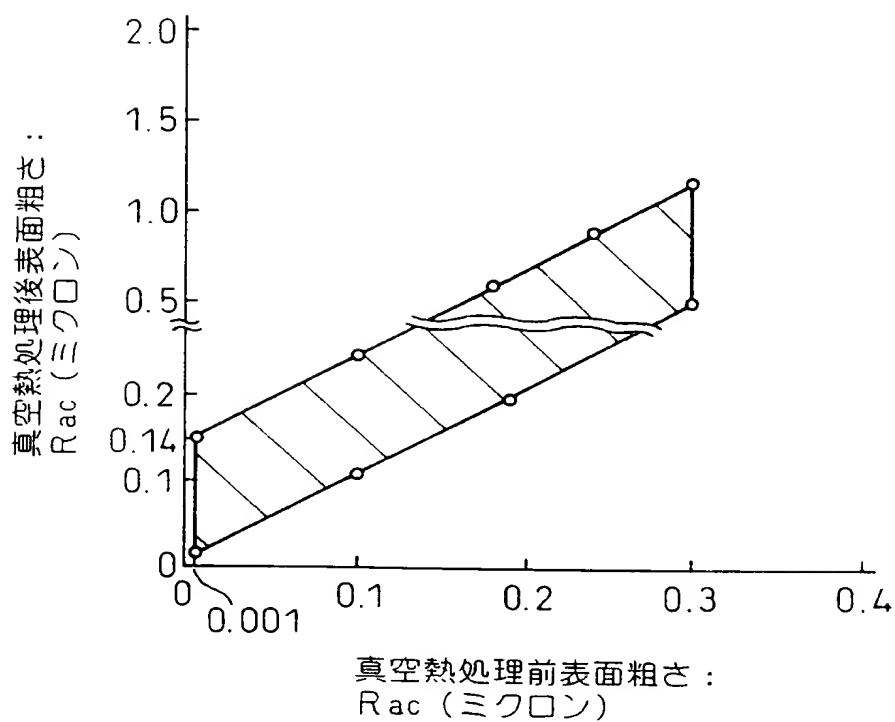
Fig.3



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig.4

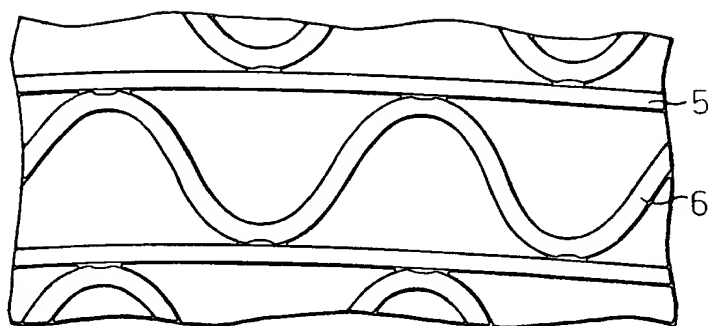
真空熱処理前後の表面粗さの変化
(熱処理条件1250℃、90分)



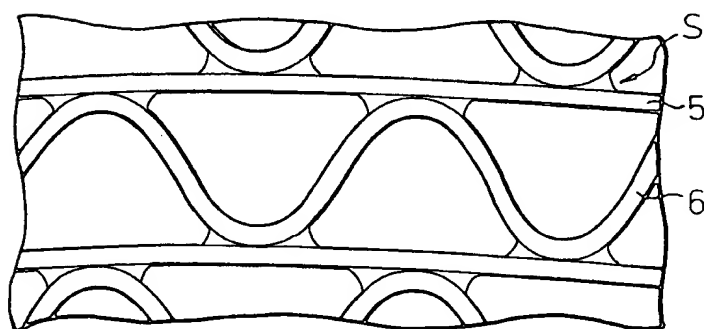
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig.5

(a)

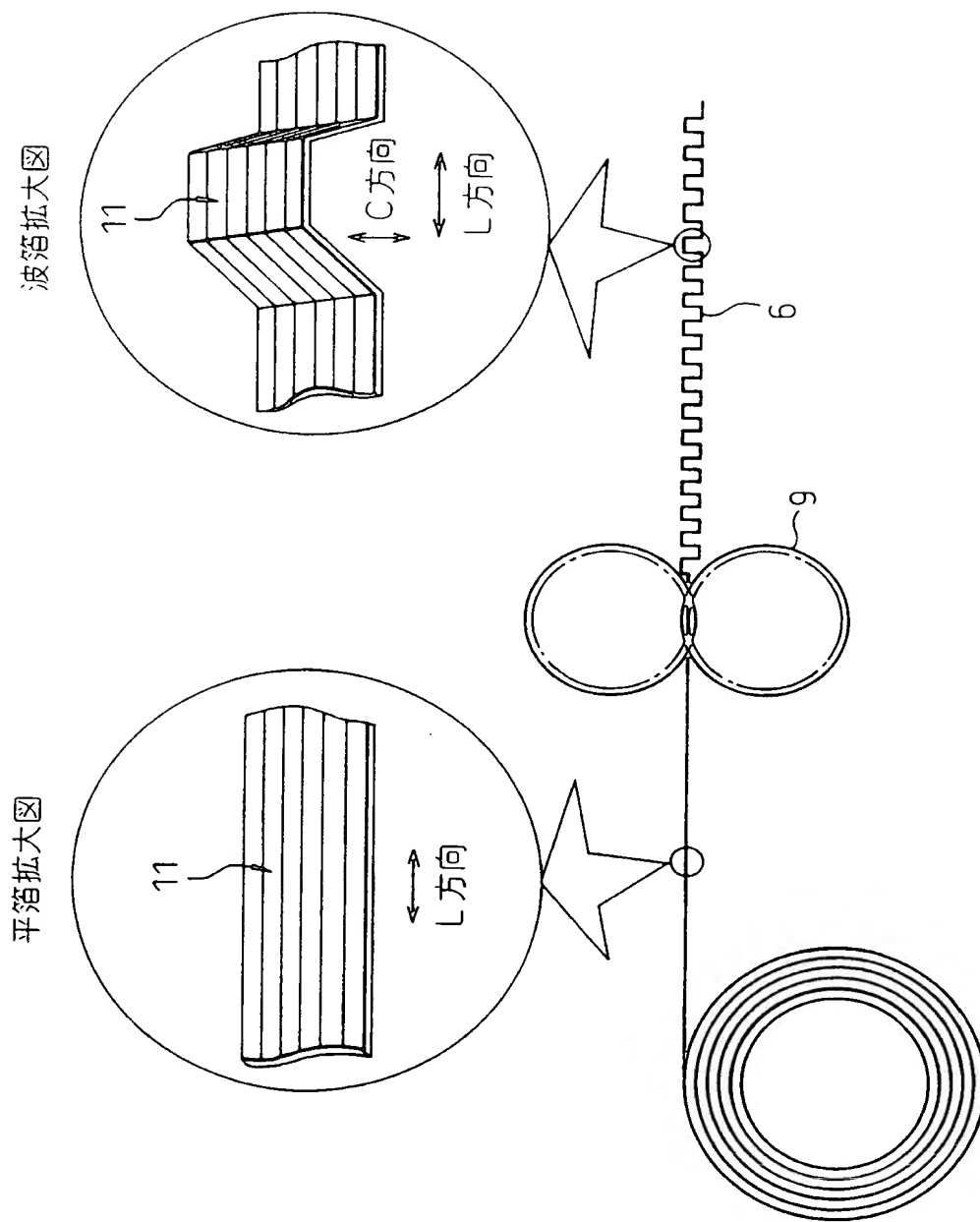


(b)



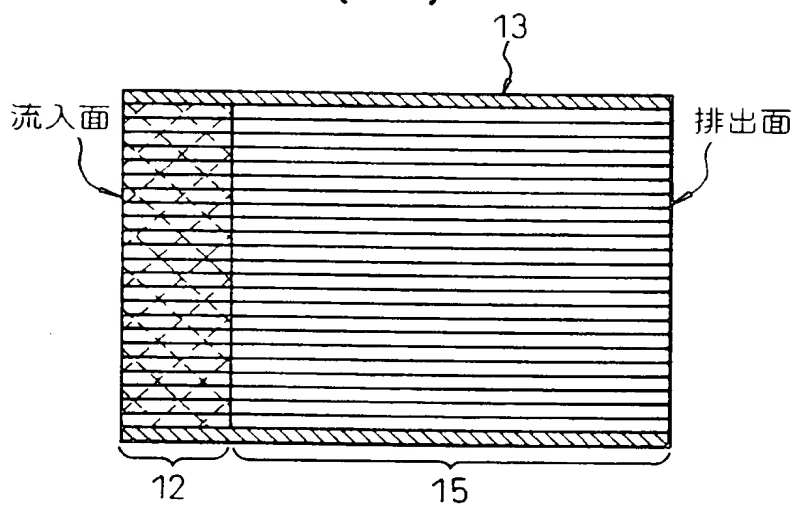
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig.6

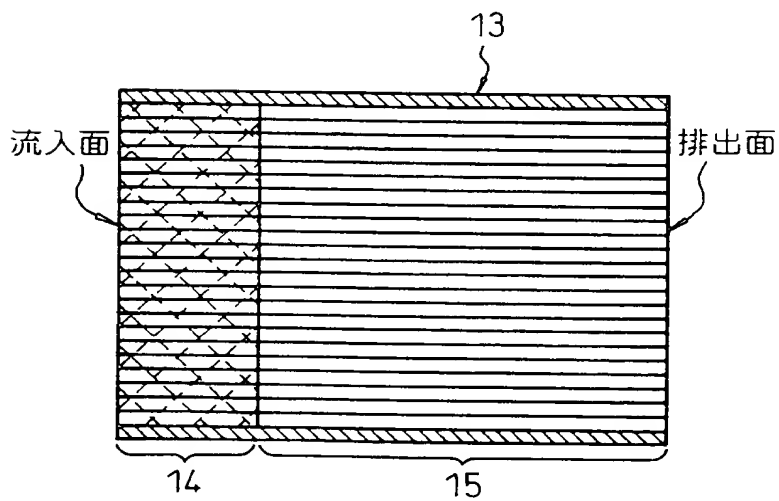


THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig.7
(a)



(b)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig.8

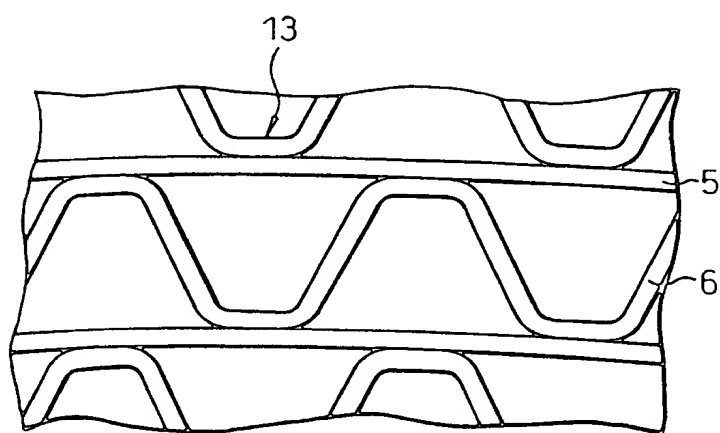


Fig.9

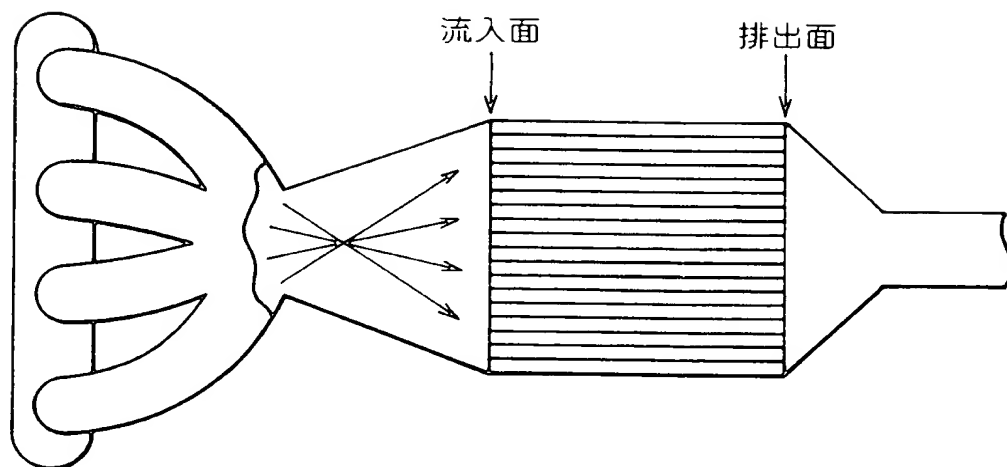
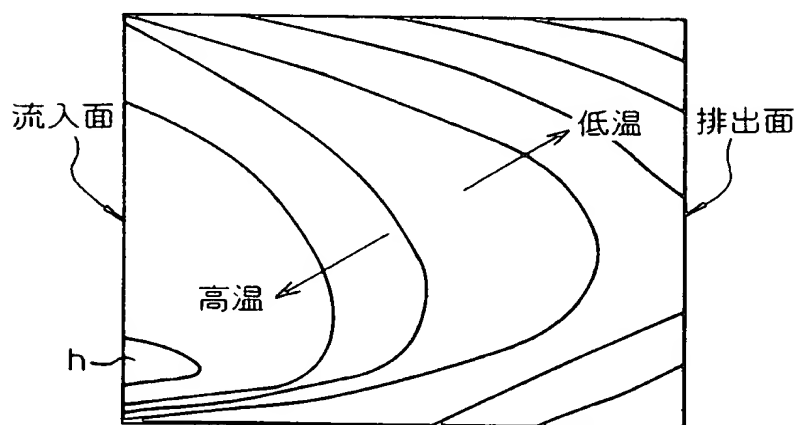


Fig.10



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ B01J35/04, B01D53/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ B01J35/04, B01D53/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 09-215932, A (Nippon Steel Corp.), 19 August, 1997 (19. 08. 97), Claims (Family: none)	1-11
A	JP, 08-38912, A (Nippon Steel Corp.), 13 February, 1996 (13. 02. 96), Claims (Family: none)	1-11
A	JP, 09-99218, A (Nippon Steel Corp.), 15 April, 1997 (15. 04. 97), Claims (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
8 June, 1999 (08. 06. 99)

Date of mailing of the international search report
22 June, 1999 (22. 06. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/01297

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ B01J 35/04, B01D 53/86

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ B01J 35/04Int. Cl.⁸ B01D 53/86

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1999

日本国登録実用新案公報 1994-1999

日本国実用新案登録公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 09-215932, A (新日本製鐵株式会社) 19. 8月. 1997 (19. 08. 97) 特許請求の範囲、(パテントファミリーなし)	1-11
A	JP, 08-38912, A (新日本製鐵株式会社) 13. 2月. 1996 (13. 02. 96) 特許請求の範囲、(パテントファミリーなし)	1-11
A	JP, 09-99218, A (新日本製鐵株式会社) 15. 4月. 1997 (15. 04. 97) 特許請求の範囲、(パテントファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.06.99

国際調査報告の発送日

22.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美祝

4G

9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ B01J35/04, B01D53/86 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ B01J35/04, B01D53/86 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 09-215932, A (Nippon Steel Corp.), 19 August, 1997 (19. 08. 97), Claims (Family: none)	1-11
A	JP, 08-38912, A (Nippon Steel Corp.), 13 February, 1996 (13. 02. 96), Claims (Family: none)	1-11
A	JP, 09-99218, A (Nippon Steel Corp.), 15 April, 1997 (15. 04. 97), Claims (Family: none)	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 8 June, 1999 (08. 06. 99)		Date of mailing of the international search report 22 June, 1999 (22. 06. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig.9

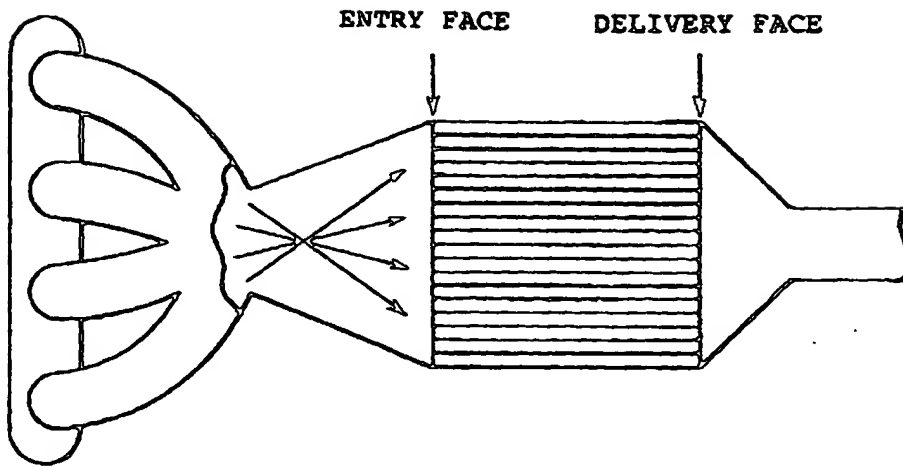
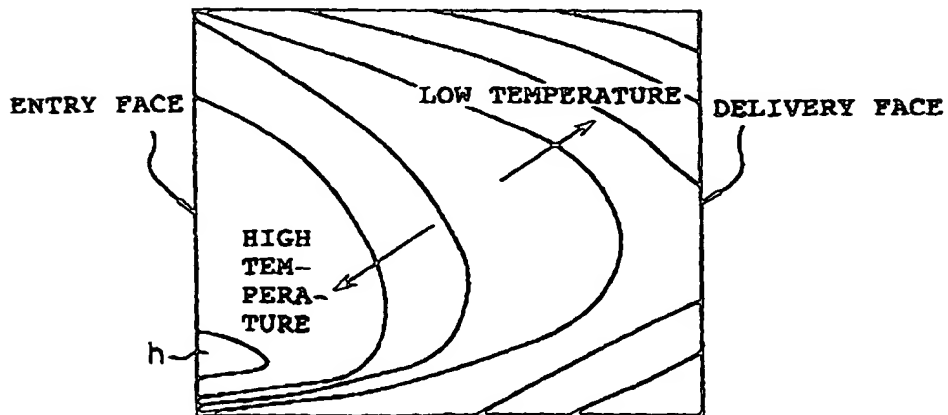


Fig.10



THIS PAGE BLANK (USPTO)

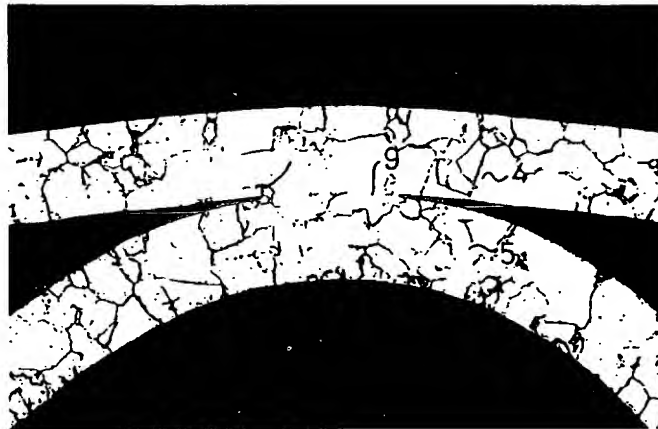


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 B01J 35/04	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/17911 (43) 国際公開日 1994年8月18日 (18.08.94)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00205 (22) 国際出願日 1994年2月10日 (10. 02. 94) (30) 優先権データ 特願平5/24517 1993年2月12日 (12. 02. 93) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) (JP/JP) 〒100-71 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 山中幹雄 (YAMANAKA, Mikio) (JP/JP) 深谷益啓 (FUKAYA, Masuhiro) (JP/JP) 藤田展弘 (FUJITA, Nobuhiro) (JP/JP) 〒299-12 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba, (JP) 石川 泰 (ISHIKAWA, Yasushi) (JP/JP) 中川俊和 (NAKAGAWA, Toshikazu) (JP/JP) 八代正男 (YASHIRO, Masao) (JP/JP) 太田仁史 (OHTA, Hitoshi) (JP/JP) 〒476 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社 名古屋製鐵所内 Aichi, (JP) (74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル 富和特許法律事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AU, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: METALLIC HONEYCOMB FOR USE AS CATALYST AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称 触媒用メタルハニカム体及びその製造方法



x300

(57) Abstract

A metallic honeycomb for use as catalyst, produced by alternately joining, through diffusion joining, flat and corrugated plates of stainless steel foil which contains over 1 % of silicon and forms a coating mainly comprising chromium oxide on the surface at high temperature. The foil material has a chemical composition comprising 0.2 % or less of carbon, over 1 % to 5 % of silicon, 9-22 % of chromium, an impurity level to 0.8 % of aluminum, and if necessary at least one element selected from among rare earth elements including yttrium, niobium, vanadium, molybdenum and tungsten. The honeycomb is heat-treated in a vacuum heat-treatment furnace at a vacuum of 10^{-2} - 10^{-4} Torr and a temperature of 1,200 - 1,300 °C for a holding time of 1 to less than 30 min.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(57) 要約

1 %を超えるSiを含有し高温で酸化クロムを主体とする皮膜を表面に生成するステンレス鋼箔の平板と波板とを交互に拡散接合により接合してなる触媒用メタルハニカム体。箔材の化学組成は、C 0.2%以下、Si 1%超～5%、Cr: 9～22%、Al 不純物レベル～0.8%、必要に応じてYを含む希土類元素、Nb, V, Mo, Wを1種または2種以上添加する。

上記メタルハニカム体は真空熱処理炉内で $10^{-2} \sim 10^{-4}$ Torrの真空度、1200～1300℃の温度及び1～30分未満の保持温度で熱処理される。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュー・ジーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LV	ラトヴィア	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	ML	マリ	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NL	オランダ	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェッコスロヴァキア	KG	キルギスタン			VN	ヴェトナム

THIS PAGE BLANK (USPTO)

明 細 書

触媒用メタルハニカム体及びその製造方法

技術分野

本発明は内燃機関の排気ガス浄化用の触媒装置や化学プラントの触媒装置に用いられる触媒用メタルハニカム体に関する。

背景技術

近年内燃機関とりわけ自動車用のガソリンエンジンの排気ガス浄化用の触媒装置にメタル担体が用いられるケースが増えてきた。これは従来用いられてきたセラミックス担体に比べてメタル担体の開孔率が大きいうえ、温度の上下が激しい環境下においてもメタル担体は耐久性に優れているなどの利点があるからである。一般にメタル担体は、耐熱性の優れたステンレス鋼箔で厚さが $50\mu\text{m}$ 程度の平箔と、これを波付け加工した波箔を巻込みあるいは積層してハニカム体を形成し、このハニカム体を外筒に収納し相互に接合して構成される。

ステンレス鋼箔としては特公昭58-23138号公報、特公昭54-15035号公報、特開昭56-96726号公報などに記載されているように、耐酸化性に優れたFe-Cr-Al系合金箔が用いられる。これらの箔は高温で表面に酸化アルミニウム皮膜を生じ極めて優れた耐酸化性を保持する。また接合方法としては特開昭61-190574号公報の記載にあるようなろう付け、特開昭64-40180号公報の記載にあるような抵抗溶接、特開昭54-13462号公報の記載にあるようなレーザービーム溶接や電子ビーム溶接など各種のものが用いられている。

ハニカム体として使用されるFe-Cr-Al合金箔例えば20Cr-5Al

THIS PAGE BLANK (USPTO)

鋼箔は耐酸化性は優れているものの、Al含有量が多いため箔素材の加工性が劣るので製造性は極めて悪く、製造コストが高い。

また、実使用環境は最高でも 800℃程度で使われる場合が多く、この材料の持つ耐酸化性は過剰品質である場合が多い。

通常用いられている接合方法として、ろう付け方法が多いが、この方法で用いられるろう材は高価で、更に、その接合工程も、バインダーの塗布→ろう材の付着→真空熱処理と複雑を極める。抵抗溶接は生産性の低い製造方法で量産には向かない。またレーザービーム溶接は溶接装置が極めて高価になるなどの欠点を有する。

比較的安価な接合方法として米国特許第 4300956号明細書や特開平 1-270947号公報の記載に示されている拡散接合の方法もあるが、触媒用基体として必要な耐酸化性を箔材に確保しようとする、用いられる材料がFe-Cr-Al系合金になるため拡散接合を行うための真空熱処理において炉内のわずかな酸素源(CO, H₂O)と反応して箔表面には極く薄い酸化アルミニウムの皮膜が生じて、1200℃以上の高温に加熱してもこれらの皮膜が拡散接合の障害となって、接合は局所的かつ不安定なものにならざるを得ない。

このような障害をなくすために、特開平 2-14747 号公報の実施例に記載されているように、加熱温度1100℃で 2 時間加熱、あるいは特開平 1-266978号公報の実施例に記載されているように加熱温度1100℃で 1.5時間保持というように拡散接合に長時間を必要とする技術が開示されている。

また前記特開平 1-270947号公報に他の箔材例として記載されているSUS430やSUS410等の通常のステンレス鋼では箔材としての耐酸化性が不足して自動車排ガス用触媒の基材としての耐酸化性に欠ける。

本発明は上記したような現状の問題点を解決すべくなされたもの

THIS PAGE BLANK (USPTO)

で、高Si-Cr-低Al系ステンレス鋼箔を用いて比較的単純な接合方法で安価な触媒用メタルハニカム体（及びメタル担体）を提供することを目的とする。

本発明の他の目的は耐酸化性の優れた触媒用メタルハニカム体を提供することを目的とする。

発明の開示

本願発明者は上記目的を達成すべく、メタルハニカム箔材として耐酸化性と接合性の良い材料を究明したところ、Al含有量を酸化アルミニウム皮膜が生じない範囲、すなわち 0.8%（以下、%は全て重量%）以下に抑えても、Siを1%超 3.5%以下の範囲でフェライト系ステンレス鋼に含有せしめると、真空中での拡散接合性を損うことなく、中高温の酸化性雰囲気中では箔材の表面にできる酸化クロム皮膜を著しく緻密化せしめ、自動車メタル担体としての必要な耐酸化性を保持し得ることを発見したのである。

すなわち、Si含有ステンレス鋼からなる箔材を通常の真空雰囲気（或いは不活性雰囲気）中で所定の条件で熱処理すると、箔材表面直下にサブスケールが生じ、このサブスケールがAlの箔材表層部への拡散を阻止するので、Alの含有量が 0.8%以下（不純物レベルまで）であれば酸化アルミニウム皮膜を形成せしめないものである。

したがって、メタルハニカム体を上記雰囲気中で熱処理することによって、平箔と波箔内の構成原子が固相のまま相互に拡散し、その接合部が同一組織の箔体に形成（拡散接合）されるのである。

一方、以上のようにして形成されたメタルハニカム体を中高温酸化雰囲気にとさらすと、メタルハニカム体を構成する箔の表面に、より緻密な酸化クロムの保護皮膜が形成され高度の耐酸化性が得られる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

すなわち、たとえばエンジン排ガスのような湿潤雰囲気中で 800℃ 以下の中高温の温度範囲において、本発明の材料でつくったハニカム体の箔の表面にSi含有量が1%以下の材料に比べ、皮膜の保護性を悪化させる酸化鉄の含有量の少いいわゆる緻密な酸化クロム皮膜を形成することができる。

この酸化クロム皮膜は酸化アルミニウム皮膜ほど耐酸化性はないが排ガスの温度がほぼ 800℃程度の場合は十分な耐酸性を示す。

なお、本発明の材料ではAl含有量が少なく拡散接合性に優れているため、1200℃以上1250℃未満の加熱時間では15分～30分の保持時間で拡散接合が可能で、1250℃以上1300℃以下の加熱温度では、更に短い保持時間で拡散接合が可能である。即ち1分から15分で拡散接合が可能である。

以上のように本発明はメタル担体のハニカム体の箔材として、1%超のSiを含有するステンレス鋼箔を用いることにより拡散接合を容易にすると同時に必要な耐酸化性を確保し、且つ比較的工程の単純な拡散接合を用いる際に障害となる酸化アルミニウム皮膜が生じないようにAl含有量を0.8%以下に抑えることにより、拡散接合をより短時間で円滑に行わしめるものである。

図面の簡単な説明

第1図はメタル担体を模式的に示す断面図である。

第2図はハニカム体にストップ剤を塗布した場合のメタル担体を模式的に示す断面図である。

第3図は本発明成分の平箔と波箔により形成したメタル担体の接合部を示す金属組織写真である。

第4図は従来成分の平箔と波箔により形成したメタル担体の接合部を示す金属組織写真である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

第5図はメタル担体の押抜き試験方法を示す断面図である。

発明を実施するための最良な形態

先ず、本発明の触媒用ハニカム体を構成するCr系ステンレス鋼箔の化学成分について説明する。

Siは箔表面に酸化アルミニウムの皮膜の形成を妨げ、構成原子の拡散を活性化させるとともに、高温酸化雰囲気において形成される酸化クロムの保護膜をより緻密化させて耐酸化性を強化せしめるので、1%超 3.5%以下の範囲で添加する。1%以下の添加ではその効果が十分でなく、また、3.5%を超えると材質を悪化して製造性を著しく劣化させる。

Mnは製鋼時、不可避免的に含まれる元素であるが、通常のスแตนレス鋼に含まれる程度の量、すなわち、1%以下であれば特に問題はない。

AlはCr系ステンレス鋼に0.8%超の量を添加すると高温で酸化アルミニウムの保護性の皮膜を形成して耐酸化性は向上するものの、本発明においては拡散接合の妨げとなるため排除する。但し、箔材の変態点を使用温度より高温側にずらすために酸化アルミニウム皮膜を作らない範囲内ですなわち0.8%以下のAlを添加することができる。

Cは箔材融点を下げて拡散接合を容易にするので0.005%以上添加し、又過剰に添加すると材質を劣化させるので上限を0.2%とした。

Crはステンレス鋼の耐酸化性を維持する基本的な元素で、9%未満では耐酸化性が不足し、22%超では材質を硬くして製造性が悪くなるので9~22%とした。

Yを含む希土類元素は箔材の耐酸化性を改善するので、温度の時

THIS PAGE BLANK (USPTO)

間的～位置的変動の激しい熱疲労的負荷の激しい触媒担体では必要に応じて添加する。但し、その1種または2種以上の合計で0.01%未満では効果がなく、0.2%超では材料製造時に疵をもたらすために0.01～0.2%とした。

Nb, V, Mo, Wは夫々箔材の高温強度を改善するので、必要に応じて下記範囲で添加する。

Nb : 0.05～1.0%、V : 0.03～0.5%、

Mo : 0.3～3%、W : 0.5～3%、

すなわち、それぞれの下限值未満では添加効果が不十分で、上限を超えると材質が硬くなり、製造性も悪くなる。またこれらの元素のうちNbとMoは箔材の耐食性をも改善するので、ジーゼルエンジン用の触媒で硫酸露点腐食が問題になるようなケースでは添加することが望ましい。

第1表に本発明のハニカム体に使用し得る箔組成の例を挙げた。本発明に使用される箔材の化学組成のうち、P, Sについては特に規定していないが、これらは通常のステンレス鋼に含有されるレベルであれば問題はない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

第 1 表

(wt%)

鋼番	C	Si	Mn	Cr	Al	Y	Ce · La	Nb	V	Mo	W
A	0.06	3.3	0.3	9.2	0.78	—	—	—	—	—	—
B	0.07	1.9	0.4	12.4	0.15	—	—	—	—	—	—
C	0.01	1.1	0.3	21.7	0.01	—	—	—	—	—	—
D	0.08	1.5	0.3	16.3	0.16	0.06	—	—	—	—	—
E	0.01	1.3	0.2	19.0	0.11	—	0.08	—	—	—	—
F	0.07	2.0	0.3	11.8	0.15	0.03	0.04	—	—	—	—
G	0.01	1.7	0.3	14.2	0.05	—	—	0.32	—	—	—
H	0.01	2.5	0.4	10.9	0.22	—	—	0.20	0.08	—	—
I	0.07	1.8	0.3	12.1	0.17	—	—	—	—	1.9	—
J	0.07	1.7	0.3	13.4	0.19	—	—	—	—	—	2.0
K	0.008	1.4	0.5	18.3	0.04	—	—	0.15	—	1.0	—
L	0.01	2.2	0.3	11.4	0.02	0.05	—	0.28	—	—	—
M	0.007	2.0	0.4	12.5	0.01	—	0.07	0.31	—	—	—
N	0.01	1.6	0.4	15.7	0.05	0.02	0.04	0.16	—	1.3	—
O	0.06	1.7	0.9	13.4	0.12	—	—	—	—	—	—
P	0.01	1.9	0.7	12.9	0.01	—	—	0.41	—	—	—
Q	0.02	1.6	0.5	13.0	0.008	—	—	—	—	1.1	—
R	0.12	1.2	0.7	13.2	0.007	—	—	—	—	0.9	1.0
S	0.009	1.1	0.3	19.0	0.011	—	—	0.22	—	2.0	—
T	0.01	2.1	0.3	16.3	0.05	—	—	0.31	0.05	—	—
U	0.01	1.6	0.3	18.3	0.06	0.07	—	0.15	—	—	—
V	0.11	1.3	0.8	14.7	0.11	—	0.05	—	—	—	—

THIS PAGE BLANK (USPTO)

次に、本発明のハニカム体の製造方法について述べる。

本発明のハニカム体は第1図で示すように、上述の化学組成を有するとともに50 μ m程度の厚さを有する平箔4と、この平箔に波付け加工した波箔5を圧力をかけて一緒に巻込むか、又は平箔と波箔からなる層を複数層重ね合せて構成される。波箔と平箔の接合は、その接触面近傍の構成原子を所望の範囲に亘り固相のまま相互に拡散せしめることによって行われる。

すなわち、前記ハニカム体を真空加熱炉（又は不活性雰囲気中の加熱炉）に挿入し、室温から1200°～1300℃の温度範囲まで約20℃/分で昇温し、この温度で1～30分保持する。加熱温度が1200～1250℃未満の範囲では15～30分の保持時間が必要であり、又、1250～1300℃の高温温度範囲では1～15分の短い保持時間で接合できる。

このような熱処理によって、平箔と波箔の接触面で拡散接合が行われ、該接触面における母材同士が一体の金属組織となって強固に接合される。

箔の接触面を拡散接合させた後は室温まで炉冷あるいは不活性ガスによる加速冷却を行う。

なお、本発明のハニカム体を使用してメタル担体を製造するには、平箔と波箔を巻込み又は積層してハニカム体を形成したのち、そのまま、又は該ハニカム体の外面の所定部位に液状接着剤に粉末ろう剤をブレンドした塗布剤を塗布した後、外筒内へ圧力を加えて押込むか又は外筒に組込んで縮管機などを用いて縮径することにより、ハニカム体内の接触面及びハニカム体と外筒との密着度を高め、乾燥後、上記真空加熱炉で熱処理を行う。このようにして、ハニカム体を固相拡散接合し、かつハニカム体と外筒を拡散接合又はろう接合せしめる。

加熱炉における真空度は $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-4}$ Torr程度が良く、又、

THIS PAGE BLANK (USPTO)

真空雰囲気の下に水素雰囲気、アルゴン雰囲気などの不活性雰囲気も利用できる。

ここで、第1表鋼番Bの材料のステンレス鋼箔を使用し、第1図で示すハニカム体2を形成した後外筒3に圧入し、しかる後、真空度 1×10^{-4} Torr、熱処理温度1210°C、保持時間28分で真空熱処理し拡散接合して得られた接合部の金属組織写真を第3図に示す。また第4図に従来の材料の一つであるFe-20Cr-5Alのステンレス鋼箔を使用して形成したハニカム体2を外筒3に圧入した後、本発明と同様の真空熱処理を施し、拡散接合した接合部の金属組織写真を示す。

第3図で明らかのように、本発明の材料でつくったハニカム体内部の接合部は、結晶組織が平箔4と波箔5の境界9を越えて成長しているのに比し、従来材でつくったハニカム体内部の接合部は、第4図で明らかのように、結晶組織が平箔4と波箔5の境界10を越えて成長しておらず、更に欠陥の一つであるボイドが境界に沿って生じており、極めて不安定な接合となっている。

このように本発明はFe-Cr-Al合金系ステンレス鋼箔よりはるかに製造性の良いFe-Cr-Si系のステンレス鋼箔を用いて、比較的工程の単純な拡散接合をより短時間で行わしめることが可能であり、したがって、本発明は低コストのメタル担体を安定して提供することができる。

実施例

実施例1

第1表鋼番Bの化学組成よりなる50 μ m厚の平箔を作成し、平箔の一部を波付け加工して波箔を得、平箔と波箔を重ねて巻込んで外径97mm ϕ 、長さ100mmのハニカム体を作成した。更に外筒として19

THIS PAGE BLANK (USPTO)

%Cr鋼の厚さ 1.5mmのフェライト系ステンレス鋼板で外径 100mmφ、長さ 100mmの円筒を作り、この中に前記ハニカム体を圧入した。これを 1×10^{-2} Torrの真空中で $1210^{\circ}\text{C} \times 28$ 分間の熱処理を行い、外筒とハニカム体最外周、ハニカム体内の波箔と平箔を相互に拡散接合させた。この際ハニカム体内の全領域にわたって波箔と平箔が接合されると、エンジンで使用中に熱疲労破壊を生じ易いため、第2図の断面図で模式的に示すように、ハニカム体 2-2 の斜線で示した部分 6 についてはハニカム体 2-2 に巻込むときにチタニアを主成分とする拡散接合防止剤を塗布して、この部分について拡散接合が生じないようにした。

比較例として Fe-20Cr-5Al の $50\mu\text{m}$ 厚の箔材を使用して前記のものと同様に作成したハニカム体 2 を外筒 3 に圧入して第1図に示すメタル担体を作成し、 1×10^{-2} Torrの真空中で加熱温度 1200°C 、保持時間 30 分間の熱処理を行った。

これら2種のメタル担体 1, 2-1 を排気容量 2000cc、4 気筒のエンジンのエキゾーストパイプの途中に装着して、5000rpm で全負荷運転して $800^{\circ}\text{C} \times 10$ 分間加熱-エンジン停止 20 分間-冷却の冷熱試験を 900 回行った。その結果、第1表欄番 B の箔を使用したものでは 900 回の冷熱試験後も特に異常は見られなかったのに対し、Fe-20Cr-5Al の箔を用いた比較例のものは冷熱 600 回の点検時にハニカム体の中央部の 3 分の 2 程度が排ガスの出側にズレを生じていた。調査の結果、前者のハニカム体 2 では波箔 5 の頂点と平箔 4 は確実に拡散接合しており、接合部は面状の広がりを持っていたが、後者のものでは接合はまばらにしか行われず、しかも接合している部分でも点状の接合しか行われていなかった。すなわち Fe-20Cr-5Al の箔では真空熱処理中に酸化アルミニウムの皮膜が生じて、拡散接合が充分に行われなかったことを示している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

実施例 2

第 1 表鋼番 Q の化学組成よりなる $50\mu\text{m}$ 厚の箔を作製し、第 1 図に示すように平箔 4 と波箔 5 を重ねて巻込み外径 $102\text{mm}\phi$ 、長さ 115mm のハニカム体 2 を作製した。これを 19%Cr 鋼の厚さ 1.5mm の外筒 3 に圧入した後、 $1 \times 10^{-4}\text{Torr}$ の真空中で加熱温度 1250°C 、保持時間 15 分間の熱処理を行い、外筒 3 とハニカム体 2 の最外周間およびハニカム体 2 内の平箔 4 と波箔 5 を相互に拡散接合した。

メタル担体 1 の接合構造は第 1 図に示す全領域にわたる接合とした。比較例として Fe-15Cr-4Al の $50\mu\text{m}$ 厚の箔材を使用して前記のものと同じく全領域接合のメタル担体を作り、これを $1 \times 10^{-4}\text{Torr}$ の真空中で加熱温度 1250°C 保持時間 15 分間の熱処理を行った。

これら 2 種のメタル担体 1 を実施例 1 と同様にしてエンジンベンチによる冷熱試験を行った。その結果、前者のメタル担体は冷熱 900 回後も特段の異常は認められなかったが、後者のものでは、冷熱 300 回の点検時に排ガスの入側のハニカム体 2 面の箔が部分的に欠けて消失していたので実験を中止した。調査の結果、後者のメタル担体のハニカム体 2 では実施例 1 の Fe-20Cr-5Al 箔の場合と同様に拡散接合は充分に行われていなかったことが判明した。

実施例 3

第 1 表に示した A ~ V までの化学組成からなる $50\mu\text{m}$ 厚の箔を作製し、平箔と波箔を重ねて巻込み、外径 $97\text{mm}\phi$ 、長さ 30mm のハニカム体を作製し、これを 19%Cr 鋼の厚さ 1.5mm の外径 $100\text{mm}\phi$ 、長さ 30mm の外筒に圧入して第 1 図で示すメタル担体 1 を作成した。比較材として Fe-20Cr-5Al の箔材を使用したものを、同様に外筒に挿入した。これらを加熱温度 1210°C 、保持時間 28 分間；加熱温度 1250°C 、保持時間 15 分間；加熱温度 1300°C 、保持時間 1 分間の各条件で真空熱処理を行った。真空度はいずれも $1 \times 10^{-4}\text{Torr}$ とした。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

これらのメタル担体 1 について押抜き試験で接合状態を評価した。ハニカム体 2 がずれる時の荷重が、ハニカム体 2 内の接合状況と対応しており、その結果を第 2 表に示す。押抜き試験の方法は Fig. 5 に示すように、受台 7 にメタル担体 1 を乗せ、上方からポンチ 8 で押抜く方法を用いた。受台 7 の内径を 90mm ϕ 、ポンチ 8 の外径を 87.5mm ϕ とした。

押抜き試験の結果は本発明のメタル担体はいずれの熱処理条件においても全て 1400kg 以上の押抜き荷重が得られたが、比較材のメタル担体は 150～200kg の押抜き荷重が得られたに過ぎず、拡散接合が不十分であることが判明した。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

第 2 表

区 分	鋼 番	加熱温度×保持時間		
		1200℃×30分	1250℃×15分	1300℃×1分
		押抜き荷重 (kg)		
本発明材の メタル担体	A	1450	1500	1600
	B	2350	2300	2500
	C	2500	2550	2600
	D	2400	2400	2450
	E	2550	2600	2600
	F	2300	2350	2400
	G	2500	2500	2500
	H	1800	1900	1900
	I	2100	2200	2200
	J	2000	2100	2050
	K	2600	2600	2550
	L	2550	2550	2550
	M	2600	2600	2550
	N	2500	2450	2600
	O	2400	2450	2500
	P	2450	2500	2450
	Q	2500	2600	2500
	R	2500	2600	2600
	S	2600	2600	2600
	T	2550	2600	2600
	U	2500	2550	2550
	V	2300	2350	2350
比較材の メタル担体	20Cr — 5 Al	150	200	200

上記の実施例が示す通り、本発明は比較的安価な箔材を用いて単純な接合方法により低コストの触媒用メタル担体を提供することができ、その適用車種の拡大が可能となり公害対策技術に寄与するところ大である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

請 求 の 範 囲

1. Si : 1 超 ~ 3.5 重量 %、Al : 0.8 重量 % 以下を含有するフェライト系ステンレス鋼からなる平箔と、該平箔を波付け加工した波箔が交互に積層又は一緒に巻込まれていること ; 積層又は巻込まれた平箔と波箔の接合部が各箔の構成原子の相互拡散によって接合されていること ; 以上からなる触媒用メタルハニカム体。

2. 前記メタルハニカム体を構成する平箔と波箔の化学組成が、重量比で

C : 0.005 ~ 0.2 %、Si : 1 超 ~ 3.5 %、Cr : 9 ~ 22 %、Al : 0.8 % 以下、残部 Fe 及び不可避免の不純物

からなる請求の範囲 1 項記載のメタルハニカム体。

3. 前記メタルハニカム体を構成する平箔と波箔の化学組成が、重量比で更に

(a) Y を含む希土類元素のグループから選ばれた少なくとも 1 種を合計で 0.01 ~ 0.2 % を含む ;

(b) Nb : 0.05 ~ 1.0 %、V : 0.03 ~ 0.5 %、Mo : 0.3 ~ 3 %、W : 0.5 ~ 3 % のグループから選ばれた少なくとも 1 種 ;

以上の (a) 及び (b) のグループから少なくとも 1 種を含む請求の範囲 2 項記載のメタルハニカム体。

4. Si : 1 超 ~ 3.5 重量 %、Al : 0.8 重量 % 以下を含有するフェライト系ステンレス鋼からなる平箔と、該平箔を波付け加工した波箔を交互に積層又は一緒に巻込み、メタルハニカム体を形成すること ; 前記メタルハニカム体を真空熱処理炉へ挿入し、該熱処理炉において $10^{-2} \sim 10^{-4}$ Torr の真空度、1200 ~ 1300 °C の温度で 1 分 ~ 30 分未満保持する熱処理を前記メタルハニカム体に施すこと ;

以上からなる触媒用メタルハニカム体の製造方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5. 前記メタルハニカム体を構成する平箔と波箔の化学組成が、重量比で

C : 0.005 ~ 0.2%、Si : 1 超 ~ 3.5%、Cr : 9 ~ 22%、Al : 0.8 % 以下、残部 Fe 及び不可避免の不純物

からなる請求の範囲 4 項記載の製造方法。

6. 前記メタルハニカム体を構成する平箔と波箔の化学組成が、重量比で更に

(a) Y を含む希土類元素のグループから選ばれた少くとも 1 種を合計で 0.01 ~ 0.2% を含む ;

(b) Nb : 0.05 ~ 1.0%、V : 0.03 ~ 0.5%、Mo : 0.3 ~ 3%、W : 0.5 ~ 3% のグループから選ばれた少くとも 1 種 ;

以上の (a) 及び (b) のグループから少くとも 1 種を含む請求の範囲 5 項記載の製造方法。

7. 前記真空加熱炉における温度及び保持時間が 1200 ~ 1250℃ 未満及び 15 分超 ~ 30 分未満である請求の範囲 4 項記載の製造方法。

8. 前記真空加熱炉における温度及び保持時間が、1250 ~ 1300℃ 及び 1 ~ 15 分である請求の範囲 4 項記載の製造方法。

9. 前記真空加熱炉が不活性ガス雰囲気中の加熱炉である請求の範囲 4 項記載の製造方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig.1

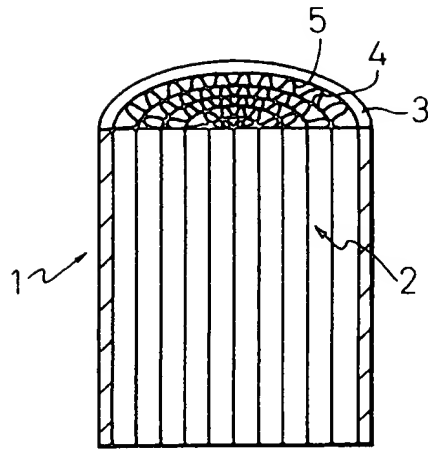
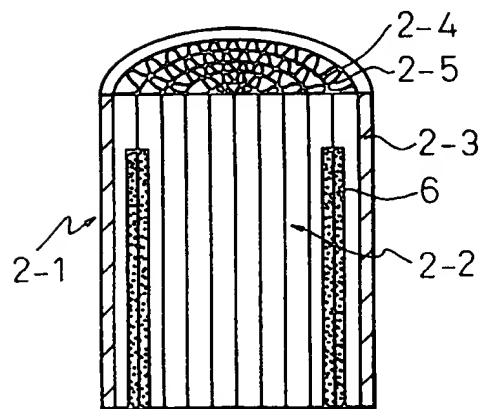
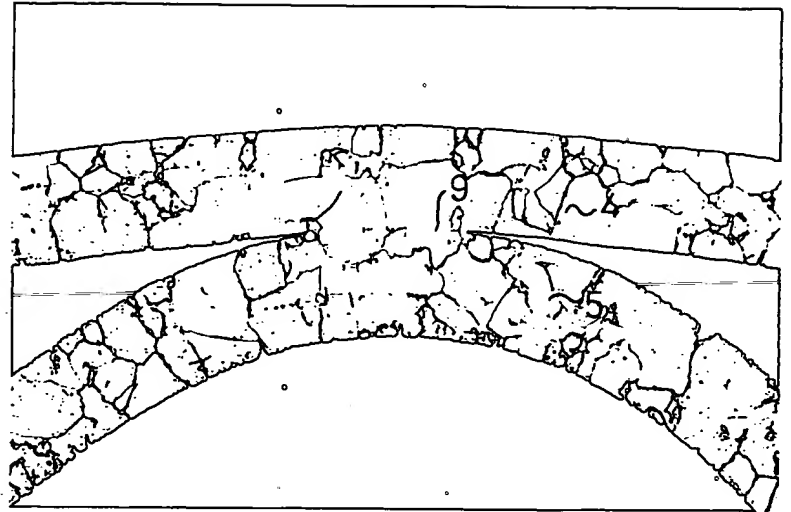


Fig.2



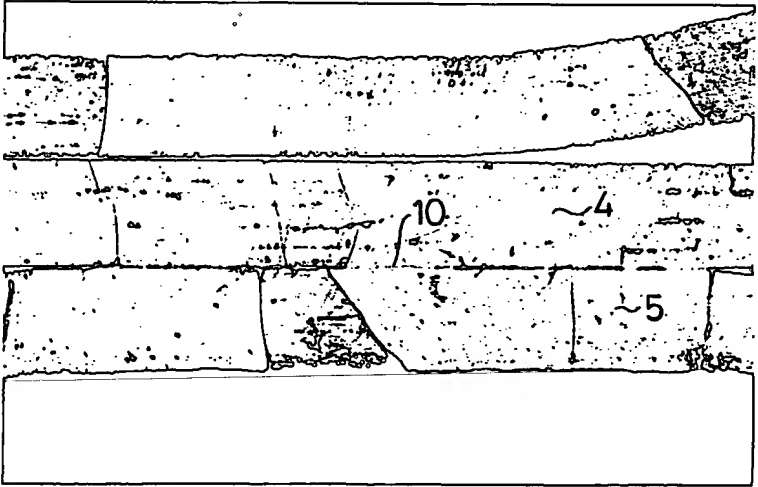
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig.3



x300

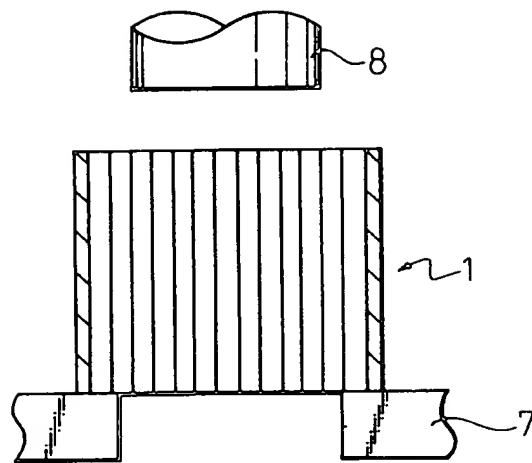
Fig.4



x300

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig.5



THIS PAGE BLANK (USPTO)

参照番号の説明

- 1 … メタル担体
- 2 … ハニカム体
- 3 … 外筒
- 4 … 平箔
- 5 … 波箔
- 6 … 拡散接合防止剤
- 7 … メタル担体受台
- 8 … ポンチ

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ B01J35/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ B01J35/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, B2, 63-44466 (Süddeutsche Kuhlerfabrik Julius Fr. Beher GmbH & Co. KG.), September 5, 1988 (05. 09. 88) & US, A, 4381590 & US, A, 4521947	1-9
A	JP, A, 2-14747 (Aichi Steel Works, Ltd.), January 18, 1990 (18. 01. 90), (Family: none)	1-9
A	JP, A, 1-218636 (Aichi Steel Works, Ltd.), August 31, 1989 (31. 08. 89), (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

April 21, 1994 (21. 04. 94)

Date of mailing of the international search report

May 17, 1994 (17. 05. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁰ B 01 J 35 / 04		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁰ B 01 J 35 / 04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1994年 日本国公開実用新案公報 1971-1994年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, B2, 63-44466 (ジュートドイツチェ キューラー ファ ブリーク ユリウス フリードリッヒ ベーア ゲゼルシャ フト ミト ベシユレンクテル ハフツング ウント コンパニー コマンデイト ゲゼルシャフト), 5. 9月. 1988 (05. 09. 88) &US, A, 4381590&US, A, 4521947	1-9
A	JP, A, 2-14747 (愛知環状株式会社), 18. 1月. 1990 (18. 01. 90) (ファミリーなし)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C図の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日 の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため に引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規 性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性 がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日
21. 04. 94		7.05.94
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 中 田 とし子 電話番号 03-3581-1101 内線 3417

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き)。 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 1-218636 (愛知銀行株式会社), 31. 8月. 1989 (31. 08. 89) (ファミリーなし)	1 - 9

THIS PAGE BLANK (USPTO)